سلسلة الفكر العربى
للعلوم الأساسية
- ٢٧ -

علم البلورات والأشعة السينية

أ. د. نعيمة عبد القادر أحمد
أستاذ متفرغ بالمركز القومى للبحوث
قسم فيزياء الجوامد

أ. د. محمد أمين سليمان
أستاذ متفرغ بجامعة القاهرة
كلية العلوم - قسم الفيزياء

الطبعة الأولى
١٤٢٦هـ / ٢٠٠٥م

ملتزم الطبع والنشر
دار الفكر العربى
٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة
ت: ٢٧٥٢٩٨٤ - فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥
٦ أ شارع جواد حسنى - ت: ٣٩٣٠١٦٧
www.darelfikrelarabi.com
INFO@darelfikrelarabi.com

بسم الله الرحمن الرحيم

تقديم السلسلة

الحمد لله رب العالمين . . خلق الإنسان، علّمه البيان،

والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد النبى الأمى العربى الصادق الأمين، وعلى آله وصحبه والتابعين بإحسان إلى يوم الدين.

فإن اللغة - أىّ لغة - هى وسيلة التواصل الفكرى بين أبناء الأمة الواحدة، وهى فى الوقت نفسه تمثل حاجة ملحّة، وضرورة لا غنى عنها لكل أمة تشرع فى النهوض من كبوتها وتسعى إلى اللحاق بركب الحضارة، مؤمنة بالدور الأساسى للعلوم الأساسية والتطبيقية والتقنية فى صنع التقدم والرقى.

هذه الحقيقة التاريخية استوعبها علماء الحضارة العربية الإسلامية عندما ترجموا معارف السابقين إلى اللغة العربية، واستوعبها أيضا الغربيون عندما ترجموا علوم الحضارة العربية الإسلامية فى أوائل عصر النهضة الأوربية الحديثة، وتعيها اليوم كل الأمم التى تدرس العلوم بلغاتها الوطنية، فى سعى حثيث نحو المشاركة الفعالة فى إنتاج المعرفة وتشييد صرح الحضارة المعاصرة.

ولقد أضحى أمر تعريب العلم والتعليم ضرورة من ضرورات النهضة العلمية والتقنية التى تنشدها أمتنا العربية الإسلامية لكى تستأنف مسيرتها الحضارية بلغة القرآن الكريم الذى حفظها قوية حية فى النفوس على الرغم من الوهن الذى أصاب أهلها، وما ذلك إلا لأن الله -سبحانه وتعالى- قد خصّها بصفات تميزها على غيرها، وكفلها بحفظه حين تكفّل بحفظ قرآنه العظيم.

والحديث عن هذه الضرورة الحضارية لتعريب العلم والتعليم قد تجاوز الآن مرحلة الإقناع بالأدلة والبراهين المستقاة من حقائق التاريخ ومعطيات الواقع المعاش، وعليه أن ينتقل إلى مرحلة التخطيط والتنفيذ، وفق أسس وضمانات منهجية مدروسة، وعن طريق آليات ومؤسسات قادرة على إنجاز المشروع الحضارى الكبير؛ ذلك أن اجتياز حالة التخلف العلمى والتقنى التى تعيشها الأمة العربية والإسلامية يجب أن يصبح هدفا عزيزا تُستحث لأجله الهمم، وتستثار العزائم.

و**دار الفكر العربى** ـ من جانبها ـ قد استشعرت خطورة تأخير هذا المشروع الحضارى الكبير، فسعت جاهدة إلى تحقيق الهدف النبيل، وشرعت فى إعداد «**سلسلة مراجع العلوم الأساسية**» فى مجالات الكيمياء والفيزياء والرياضيات والفلك والچيولوچيا وعلوم الحياة، بحيث تخاطب قارئ العلوم فى مراحل العمر المختلفة بصورة عامة، وطلاب المرحلتين الثانوية والجامعية على وجه الخصوص، فى ضوء الأهداف الآتية:

* ربط المادة العلمية بما يدرسه الطلاب فى مناهجهم الدراسية، وعرضها على نحو يوافق التصور الإسلامى للمعرفة، ويحقق أهداف وغايات التربية الإسلامية الرشيدة.
* إثراء الثقافة العلمية لدى الطلاب والارتقاء بذوقهم العلمى مع تنمية الجانب التجريبى والتطبيقى لتعويدهم حسن الاستفادة من كل ملكات الفكر والعمل التى وهبها الله ـ سبحانه وتعالى ـ للإنسان.
* إبراز الدور الرائد الذى قام به علماء الحضارة العربية الإسلامية ـ قديما وحديثا ـ فى دفع مسيرة التقدم العلمى.
* تتبع نمو المفاهيم العلمية وصولا إلى أحدث الكشوف والمخترعات، وذلك بهدف غرس منهجية التفكير العلمى لدى الطلاب، وتوسيع مداركهم إلى أبعد من حدود الموضوعات الدراسية المقررة عليهم.
* الالتزام بما أقرته مجامع اللغة العربية من مصطلحات علمية، ويفضل أكثرها شيوعا مع ذكر المقابل الأجنبى.

وقد عهدت **دار الفكر العربى** بالمسئولية العلمية إلى هيئة استشارية تتولى التخطيط لإصدارات هذه السلسلة، واستكتاب أهل الخبرة والاختصاص من علماء الأمة ومفكريها، ومناقشة الأعمال المقدمة قبل صدورها.

﴿رَبَّنَا لا تُزِغْ قُلُوبَنَا بَعْدَ إِذْ هَدَيْتَنَا وَهَبْ لَنَا مِن لَّدُنكَ رَحْمَةً إِنَّكَ أَنتَ الْوَهَّابُ (٨)﴾ [آل عمران].

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

أحمد فؤاد باشا

المحتويات

الموضـــــوع **الصفحة**

✿✿✿✿✿

مقدمة الكتاب

ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجى وكانت المعلومات التى تجمع بواسطة العلماء مجرد قياسات للزوايا بين أسطح البلورات وتحليل كيميائى وقياسات لخواصها الطبيعية، أما المعلومات عن التركيب الداخلى لها فكانت معلومات قليلة على الرغم من أنه كانت هناك بعض التكهنات بأن البلورات تتركب من ترتيب دورى منتظم لوحدة معينة ربما تكون ذرات أو جزيئات، وأن هذه الوحدات مرتبة بحيث تكون الأبعاد بينها حوالى إنجستروم واحد أو اثنين، ومن ناحية أخرى كانت توجد دلائل على أن الأشعة السينية ما هى إلا أشعة كهرومغناطيسية لها طول موجة يتراوح بين واحد واثنين أنجستروم بالإضافة إلى أن نظرية حيود الضوء كانت قد أرسيت قواعدها.

هنا نبعت فكرة استخدام البلورات كمحزوز حيود للأشعة السينية التى يقع طول موجتها فى مدى الأبعاد بين الذرات.

ومنذ اكتشاف حيود الأشعة السينية من البلورات سنة ١٩١٢م أصبحت أى دراسة علمية تعتمد على معلومات عن مواقع الذرات فى البلورة يمكن إجراؤها باستخدام هذا العلم حيث أصبح من الممكن تحديد تركيب المواد مثل الجزيئات العضوية والبروتينات، وأصبحت تطبيقات هذا العلم بدون حدود فهو ذو فائدة للكيميائيين، والبيولوچيين، والفيزيائيين، والچيولوچيين، والعاملين فى مجال الكيمياء الحيوية. فقد أمكن تعيين التركيب الفراغى للبنزين والجرافيت والبنسلين وڤيتامين B_{12} والهيموجلوبين والجزيئات العملاقة مثل DNA، RNA، وبعض الڤيروسات، وفى كل مرة كانت المعلومات التى يتم الحصول عليها تزيد من فهم أساسيات علم الكيمياء والكيمياء الحيوية.

والكتاب الذى بين أيدينا يأخذ بيد القارئ وعقله فيلج به فى عالم البلورات وهندستها وخواصها ثم يتم التعرف على عالم الأشعة السينية وكيفية إنتاجها وتطبيقاتها لمعرفة أسرار التركيب البلورى. ولعلنا نذكر فى هذا المقام ما كتبته العالمة دوروثى هودچن الحاصلة على جائزة نوبل عام ١٩٦٥ حيث قالت: «من المميزات الكبيرة لطريقة تعيين التركيب بالأشعة السينية هى مقدرتها على إعطائنا معلومات تثير الدهشة وهى فى نفس الوقت موثوق بها دائما».

المؤلفان

الباب الأول

البلورات وخواصها

الفصل الأول:

البلورات

الفصل الثانى:

الخواص الفيزيائية للبلورات

البلـــورات

١-١ الشبيكة البلورية Crystal Lattice

تمهيد:

قد يدهش البـعض منا عندما يعلمون أن الفلزات الشـائعة مثل النحاس والفـضة والألومنيوم وغيـرها. . . وكذا معظم المواد الصلبة هى مـواد بلورية. وعلى الرغم من تعودنا على السـمات البلورية لمواد مـثل الكوارتز والألماس وملح الطعام، فـإن الأوجه الواضحـة والزوايا المحددة بين تلك الأوجه قـد لا تبدو للعين فى قطع الفلزات المألوفة. ومع ذلك فالهيـئة البلورية للفلزات تتخفى فى المنتجات الفلزية نتيجة قابلية الفلزات للطَّرْق والتشكيل.

إن الحكم على كون مادة ما بلورية لا يكون بسبب مظهرها الخارجى وإنما على مدى انتظام ذراتها وجزيئاتها فى ترتيب دورى على المستوى الميكروسكوبى. وإذا كانت هذه الصورة قد افترضت قديما، فإن البرهان العلمى عليها قد تأكد عام ١٩١٣م عندما بزغ علم البلورات مستندا على الأشعة السينية وإمكانياتها.

وسنعرض فى هذا الباب أهم الخصـائص الهندسية لترتيب الذرات فى صفوف فى الأبعاد الثلاثة ولها نظام دورى.

١-١-١ الشبيكة Lattice

تتكون أية بلورة نموذجية من تكرار منتظم لا نهائى فى الفراغ لوحدات بنائية متماثلة، ففى أبسط البلورات مثل بلورة النحاس أو الفضة، مثلا، وكذا فى بلورات الفلزات القلوية، فإن الوحدة البنائية تحتوى على ذرة واحدة.. وقد تحتوى الوحدة البنائية فى الحالة العامة على عدة ذرات أو جزيئات إلى ما يصل أحيانا إلى مائة ذرة فى البلورات غير العضوية، بل وإلى نحو عشرة آلاف فى بلورات البروتينات.

وقد تتكون البلورة من أكثر من عنصر كيميائى (كما فى بلورة كلوريد الصوديوم NaCl). أو من مجموعات من الذرات المتشابهة (كما فى الهيدروچين الصلب H_2).

ويوصف تركيب جميع البلورات بشبيكة بلورية دورية حيث ترتبط بكل نقطة من نقط الشبيكة مجموعة من الذرات؛ كما يمكن أن ترتبط هذه المجموعة بمتوازى مستطيلات أولى.. ويطلق على المجموعة اسم القاعدة Basis.. وهى تتكرر فى الفراغ مكونة البلورة.

١-١-٢ الخلية الأساسية للشبيكة Elementary Cell

يطلق تعبير الخلية الأساسية على متوازى المستطيلات المكون من المحاور الابتدائية $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و $\vec{c}$، كما يطلق أيضا تعبير الخلية الأحادية (انظر الشكل ١-١). وتكرار هذه الخلية يملأ الفراغ كله حينما تتعرض لعمليات انتقال مناسبة. وتتميز الخلية الأساسية بأنها تشغل أدنى حجم ممكن لا يحتوى بداخله إلا على نقطة واحدة من الشبيكة؛ بمعنى أنه إذا كانت هناك نقطة عند كل ركن من الأركان الثمانية لمتوازى المستطيلات، فإن كل ركن سيشترك فيه ثمانى خلايا أساسية تلامس كل منها الأخرى. ويتعين حجم الخلية من العلاقة:

شكل (١-١)

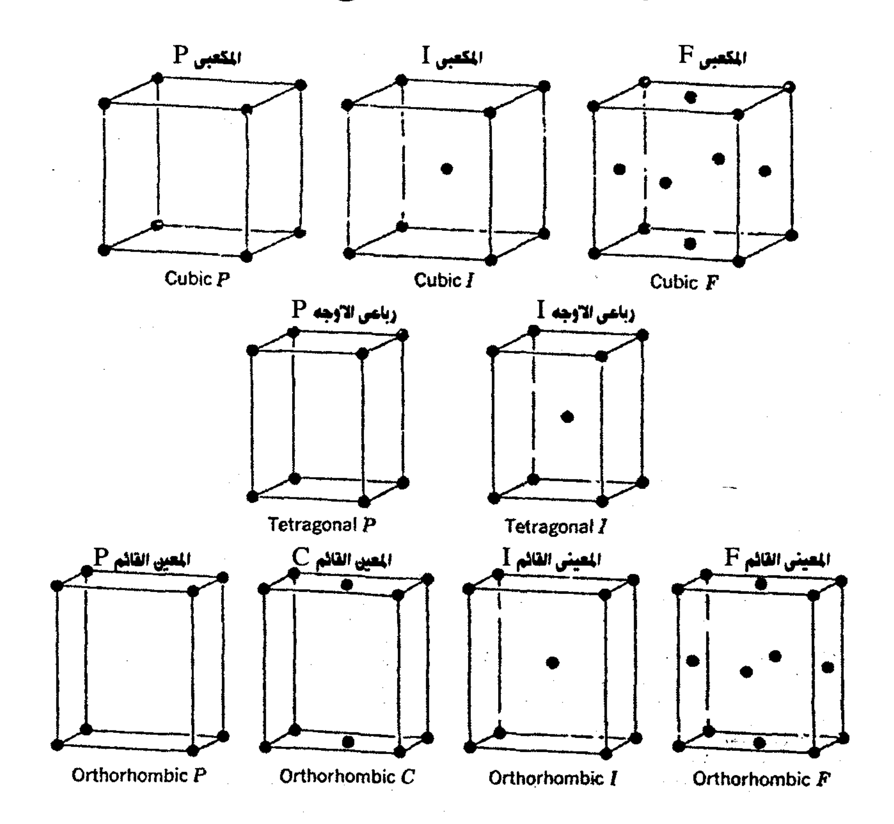
$$V_c = \left| \vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c} \right| \qquad (1\text{-}1)$$

وهى علاقة معروفة فى مجال تحليل المتجهات.

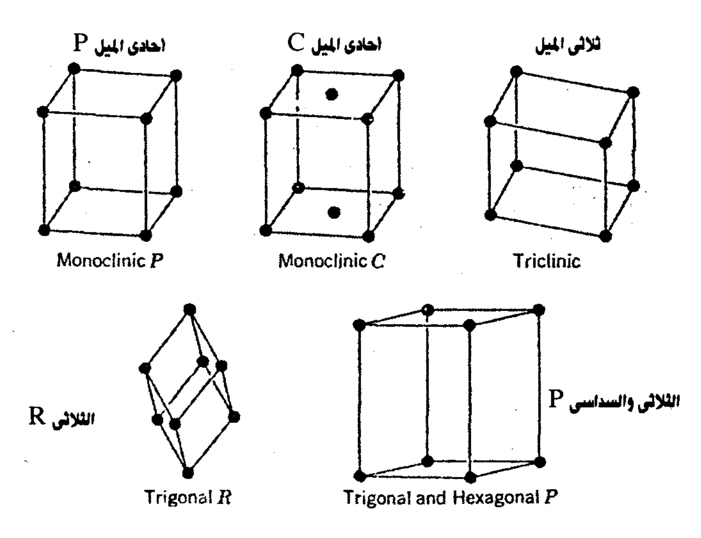
وقد لا تكون الخلية الأساسية بدائية (أى محتوية على نقطة واحدة) كما سنرى بعد قليل.

١-١-٣ أنواع الشبيكات: شبيكات براڤيه Bravais Lattices

هناك أربع عشرة شبيكة مختلفة كما يوضحها الشكل (١-٢) والجدول (١-١)، وقد اصطلح على توزيع هذه الشبيكات على سبعة نظم بلورية طبقا للأنماط السبعة للوحدات الأساسية وهى: ثلاثية الميل، أحادية الميل، المعينية المستقيمة، رباعية الأضلاع، المكعبية، مثلثية الأسطح، والسداسية.



شكل (١-٢)
شبيكات براڤيه

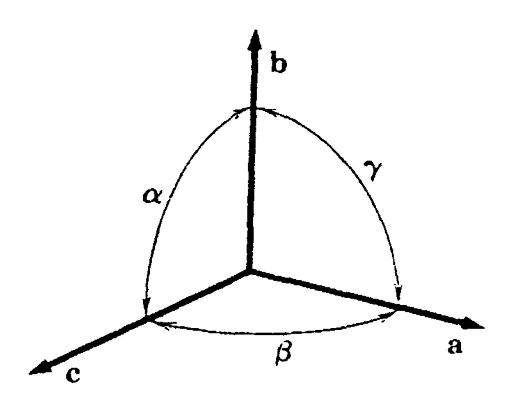


تابع شكل (١-٢)
شبيكات برافيه

جدول (١-١)
تفاصيل شبيكات برافيه

شروط الزوايا والمحاور Restrictions on conventional cell axes and angles	رموز الشبيكة Lattice symbols	عدد الشبيكات فى النظام Number of lattices in system	النظام System
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P	1	Triclinic ثلاثى الميل
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C	2	Monoclinic احادى الميل
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F	4	Orthorhombic المعينى القائم
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I	2	Tetragonal رباعى الاضلاع
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P or sc I or bcc F or fcc	3	Cubic المكعبى
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	R	1	Trigonal الثلاثى
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P	1	Hexagonl السداسى

ويمكن فهم هذا التقسيم من خلال العلاقـات بين محاور الوحدات الأساسية والزوايا التى بينها (انظر الشكل ١-٣)، وسنتناول كل نمط أو نظام على حدة:



شكل (١-٣)
المحاور البلورية a، b، c
تنحصر الزاوية α **بين** b **و** c

١- يوجد فى النظام ثلاثى الميل Triclinic نمط واحد هو البـدائى ويرمز له بالرمز P، حيث تخـتلف أطوال المحاور الثـلاثة فيـما بينها وتـختلف كذلك الزوايا.

٢- أما فى النظام أحادى الميل Monoclinic، فهناك نمطان للشـبيكة؛ حيث تكون الخلية فى أولهما بدائية وفى الثانى غير بدائية ويرمز لها بالرمز C وتقع نقط الشبـيكة عند مراكز الأوجـه المستطيلة للخلية (فى المسـتوى ab).

٣- هناك أربعة أنماط للشبيكة فى حالة النظام المعينى المستقيم:

أ - أن تكون للشبيكة خلايا بدائية.

ب- أن تكون للشبيكة خلايا ذات قاعدة عند مركزها نقطة.

جـ- أن تكون للشبيكة خلايا عند مركزها نقطة. ويرمز لها بالرمز I.

د - أن تكون للشبـيكة خلايا عند مركز كل وجـه فيها نقطة ويرمـز لها بالرمز F.

٤- تكون أبسط الوحدات الأساسية للنظام رباعى الأضلاع على هيئة منشور رباعى قائم، وتكون الخلية بدائية. كما يمكن أن يكون هناك نمط آخر يتمتع فيه جسم الخلية بنقطة عند مركزه.

٥- هناك ثلاثة أنماط للشبيكة فى حالة النظام المكعبى:

أ - المكعبى البسيط (s.c.).

ب- المكعبى الذى يوجد بمركز جسم خليته نقطة (I).

جـ- المكعبى الذى يوجد بمركز كل وجه من أوجه خليته نقطة (F) (انظر جدول ١-٢).

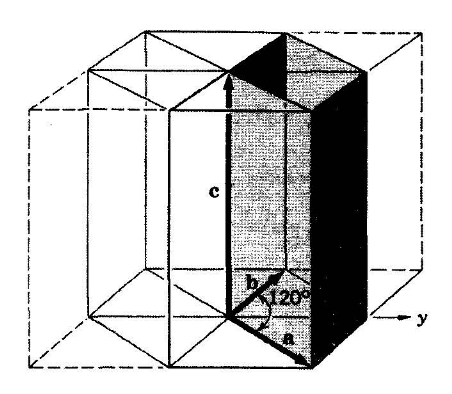
جدول (١-٢)

ثوابت الشبيكات المكعبية (F, I, SC.)

متمركز الموجة Face centered	متمركز الجسم Body centered	البسيط Simple		
a^3	a^3	a^3	Volume, conventional cell	حجم الخلية
4	2	1	Lattice point per cell	عدد نقط الشبيكة فى الخلية
$1/4a^3$	$1/2a^3$	a^3	Volume, primitive cell	حجم الخلية البدائية
$4/a^3$	$2/a^3$	$1/a^3$	Lattice points per unit volume	عدد نقط الشبيكة فى وحدة الحجوم
12	8	6	Number of nearest neighbors°	عدد اقرب الجيران
$a/2^{1/2}=0.707a$	$3^{1/2}a/2=0.866a$	a	Nearest neighbor distance	المسافة إلى اقرب الجيران
6	6	12	Number of second neighbors	عدد الجيران الثانويين
a	a	$2^{1/2}a$	Second neighbor distance	المسافة إلى الجار الثانوى

٦- تكون الخلية البدائية فى النظام الثلاثى على هيئة مجسم معين الأوجه.. وتكون الشبيكة بدائية.

٧- أما فى النظام السداسى فالخلية على هيئة منشور قائم، قاعدته على هيئة معين زاويته 60°. وتكون الشبيكة بدائية والعلاقة بين الخلية المعينية والمنشور السداسى موضحة بالشكل (١-٤).

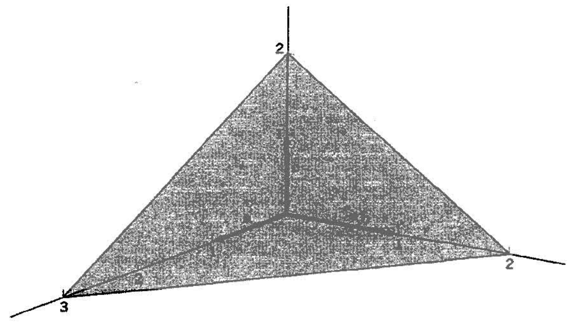


شكل (١-٤)
العلاقة بين الخلية البدائية فى النظام السداسى (الخط المتصل) والمنشور ذى التماثل السداسى
$a = b \neq c$

١-٢ إحداثيات ميلر Miller's Indices

تتحدد المستويات البلورية من حيث موقعها واتجاهها إذا علمت ثلاث نقط بشرط ألا تكون على خط مستقيم. وإذا وقعت كل نقطة على محور بلورى فإن المستوى قد يتحدد إذا علمت مواقع النقط على طول المحاور بدلالة الثوابت البلورية. فإذا كانت إحداثيات الذرات التى تحدد المستوى هى (4, 0, 0) ، (0, 1, 0) ، (0, 0, 2) بالنسبة لمتجهات المحور بعيدا عن نقطة أصل معروفة فإن المستوى يتحدد بثلاثة أرقام هى 4، 1، 2.

على أنه قد يكون من الأجدى بالنسبة لتحليل التركيب البلورى أن نحدد اتجاه المستوى بدلالة ما يسمى إحداثيات «ميلر» التى يحددها الشكل (١-٥) كما يلى:

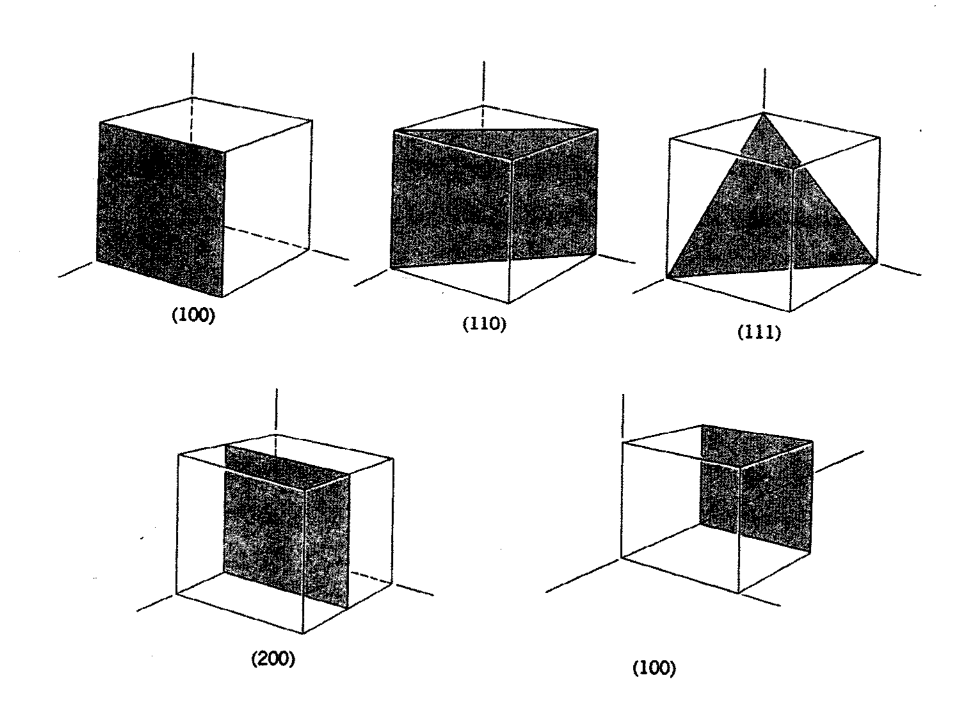


شكل (١-٥)
يقطع هذا المستوى المحاور a، b، c عند 3a، 2b، 2c. ومقلوبات هذه الأرقام هى 1/3، 1/2، 1/2 أما المعامل المشترك البسيط جعل النسبة بينها 2، 3، 3 وتكون إحداثيات «ميلر (3 3 2)

١- يتم تحديد نقط تقاطع المستوى مع المحاور $\vec{a}$ ، $\vec{b}$ ، $\vec{c}$ بدلالة الثوابت البلورية وقد تكون المحاور بدائية أو غير بدائية.

٢- يتم بعد ذلك إيجاد مقلوبات هذه الأرقام ويحسب العامل المشترك البسيط بينها لنحصل على ثلاثة أرقام تحمل فيما بينها نفس النسبة، ثم يعبر عن الناتج داخل قوسين هكذا: $(h\,k\,\ell)$.

مثال : إذا كان مستوى ما يقطع المحاور فى المسافات 4، 1، 2 فإن مقلوبات هذه الأرقام $\frac{1}{4}$ ، 1 ، $\frac{1}{2}$ وتكون إحداثيات «ميلر» هى (1 , 4 ,2)، أما إذا حدث التقاطع مع محور ما عند ما لا نهاية فإن الإحداثى المناظر يكون صفرا. ويوضح الشكل (١-٦) إحداثيات «ميلر» لبعض المستويات الشائعة فى بلورة مكعبية.



شكل (١-٦)
إحداثيات «ميلر» لبعض المستويات المهمة فى بلورة مكعبية ويلاحظ أن المستوى (200) يوازى المستوى (100)

وقد تعنى الإحداثيات $(h\, k\, \ell)$ مستوى واحدا أو مجموعة من المستويات المتوازية. وعندما يقطع المستوى محورا ما فى الجانب السالب من نقطة الأصل فإن الإحداثى المناظر لذلك يكون سالبا وتوضع إشارة السالب فوقه هكذا : $(h\, \bar{k}\, \ell)$. وعلى هذا تكون إحداثيات أوجه المكعب الستة (وهى تمثل ستة مستويات) كما يلى:

$(1\,0\,0)$، $(0\,1\,0)$، $(0\,0\,1)$، $(\bar{1}\,0\,0)$، $(0\,\bar{1}\,0)$، $(0\,0\,\bar{1})$، وتميز المستويات المتكافئة من حيث التماثل بأقواس ملتوية تحوى بداخلها إحداثيات «ميلر». أى أن مجموعة أوجه المكعب تصبح $\{1\,0\,0\}$ وقد نذكرها ببساطة فنقول أوجه $1\,0\,0$. أما إذا ذكر المستوى $(2\,0\,0)$ فإننا نعنى المستوى الموازى للمستوى $(1\,0\,0)$، ولكنه يقطع المحور $\vec{a}$ عند $1/2\, a$.

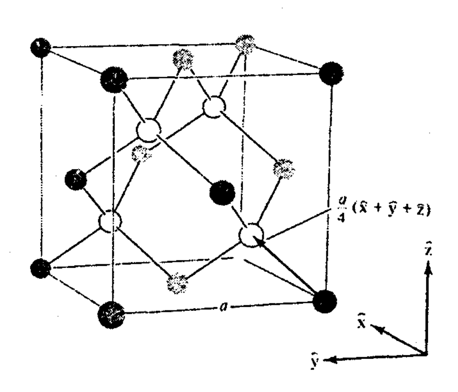
ويعبر عن إحداثيات اتجاه ما فى البلورة بمجموعة من أصغر أرقام تمثل النسبة بين مركبات متجه له نفس الاتجاه المطلوب منسوبة إلى المحاور البلورية، وتكتب هذه الأرقام الصحيحة بين قوسين مربعين، هكذا : $[h\, k\, \ell]$ ومثال ذلك يصبح اتجاه المحور (x) فى بلورة مكعبية مثلا هو $[1\,0\,0]$، أما المحور (-y) فيكون اتجاهه $[0\,\bar{1}\,0]$.

ويلاحظ أن الاتجاه $[h\, k\, \ell]$ فى البلورات المكعبية يكون دائما متعامدا مع المستوى $(h\, k\, \ell)$ الذى له نفس إحداثيات ميلر، وإن كان هذا الأمر ليس صحيحا على إطلاقه فى النظم البلورية الأخرى.

١-٣ المجموعات النقطية (الطوائف) Point Groups

هناك اثنتان وثلاثون مجموعة بلورية تسمى المجموعات النقطية أو الطوائف البلورية، وتعود التسمية إلى أن جميع عمليات التماثل فيها تعيد التركيب البلورى إلى ما كان عليه قبل إجراء تلك العمليات بينما تظل نقطة واحدة ثابتة بدون تغيير.

وقد تحتوى الطوائف البلورية النقطية على الأنواع التالية من عمليات التماثل:



شكل (١-٧)
خلية مكعبية نموذجية لشبيكة الألماس والمواقع غير المظللة تنتمى لإحدى الشبيكتين المتداخلتين

١- الدوران خلال مضاعفات صحيحة للزاوية $\frac{2\pi}{n}$ حول محور دوران ذى n طية. وقد وجد أن شبيكات براڤيه يمكنها أن تحتمل وجود محاور ذات طيتين أو ثلاث أو أربع أو ست طيات فقط، وحيث إن المجموعات النقطية تقع فى نطاق شبيكات براڤيه، فهى الأخرى لا تحتوى إلا على هذه المحاور.

٢- الدوران - الانعكاسى، وفيه يكون عنصر التماثل يشمل دورانا بزاوية مقدارها $\frac{2\pi}{n}$ ومصحوبا بانعكاس فى مستوى (كالمرآة) متعامد مع المحور. وبهذا يصبح لدينا محور دوران انعكاسى ذو n طية.

٣- الدوران الانقلابى، وفيه يتم دوران بزاوية مقدارها $\frac{2\pi}{n}$ يعقبه انقلاب فى نقطة تقع على محور الدوران الذى يسمى عندئذ محور دوران انقلابى ذا n- طية.

٤- الانعكاس، وفيه تتحول كل نقطة إلى صورتها فى مرآة يمثلها مستوى يعرف بالمستوى المرآوى.

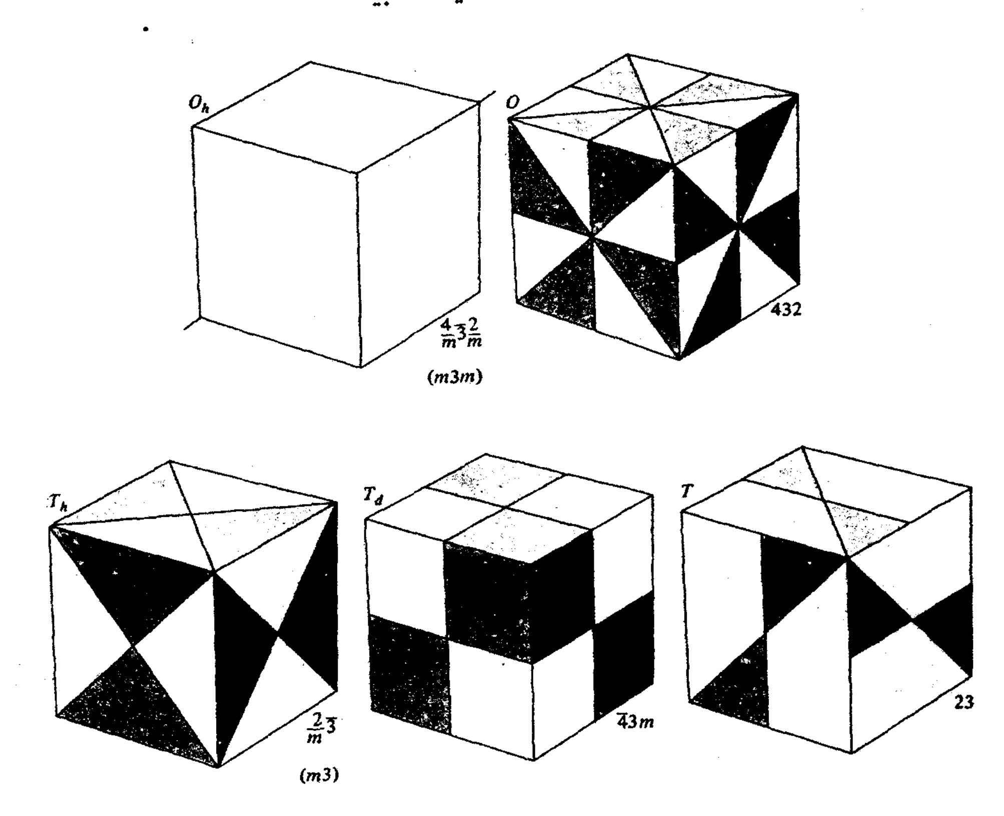
٥- الانقلاب، وتحدث هذه العملية خلال نقطة ثابتة هى مركز الانقلاب بحيث تتحول أية نقطة يحددها المتجه $(\vec{r})$ إلى نقطة يحددها متجه آخر هو $(-\vec{r})$.

وتوصف المجموعات النقطية من خلال تسميات مختلفة من أشهرها تلك التى ابتكرها «شونفليس» إلى جانب التصنيف الدولى. وكلتا التسميتين موضحة فى الجدولين ١-٣ ، ١-٤.

جدول (١-٣)
المجموعات البلورية النقطية غير المكعبية

شونفليس Schoenflies	السداسى Hexagonal	رباعى الأوجه Tetragonal	الثلاثى Trigonal	المعينى القائم Ortho-Rhombic	احادى الميل Monoclinic	ثلاثى الميل Triclinic	الدولى International
C_n	C_6 6	C_4 4	C_3 3		C_2 2	C_1 1	n
C_{nv}	C_{6v} $6mm$	C_{4v} $4mm$	C_{3v} $3m$	C_{2v} $2mm$			nmm (n even) nm (n odd)
C_{nh}	C_{6h} $6/m$	C_{4h} $4/m$			C_{2h} $2/m$		n/m
	C_{3h} $\bar{6}$				C_{1h} ($\bar{2}$) m		$\bar{n}$
S_n		S_4 $\bar{4}$	S_6 (C_{3i}) $\bar{3}$			S_2 (C_i) $\bar{1}$	
D_n	D_6 622	D_4 422	D_3 32	D_2 (V) 222			$n22$ (n even) $n2$ (n odd)
D_{nh}	D_{6h} $6/mmm$	D_{4h} $4/mmm$		D_{2h} (mmm) (V_h) $2/mmm$			$\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ (n/mmm)
	D_{3h} $\bar{6}2m$						$\bar{n}2m$ (n even)
D_{nd}		D_{2d} (V_d) $\bar{4}2m$	D_{3d} ($\bar{3}m$) $\bar{3}\frac{2}{m}$				$\bar{n}\frac{2}{m}$ (n odd)

جدول (١-٤)
المجموعات النقطية المكعبية



١-٣-١ تصنيف «شونفليس»

C_n : لا تحتوى هذه المجمـوعات أو الطوائف إلا على محور دوران ذى n طية؛ حيث $n= 1, 2, 3, 4, 6$.

C_{nv} : تحتوى هذه الطوائف على مستوى مرآوى يمر بداخه محور الدوران، بالإضافة إلى عدد من المستويات التى يحددها المحور الرئيسى.

S_n : تحتوى هذه الطوائف على محور دوران انعكاسى ذى n– طية.

D_n : تحتوى هذه الطوائف على محور ذى طيتين، يتعامد مع محور ذى n– طية، بالإضافة إلى محاور ذات طيتين يحدد عددها المحور الرئيسى.

D_{nh} : تعتبـر هذه الطوائف من النوع الأكثر تماثلا حيث تحتـوى على جميع عناصر تماثل المجـموعة D_n مضافـا إليها مسـتوى مرآوى متـعامد مع المحور الرئيسى.

D_{nd} : تحتوى هذه الطوائف على عناصـر تماثل المجموعة D_n مضافـا إليها مستويات مرآوية تضم المحـور الرئيسى الذى ينصف الزاوية الواقعة بين المحورين الثنائيين (كل محور منها ذو طيتين).

١-٣-٢ التصنيف الدولى للطوائف غير المكعبية

هناك ثلاث طوائف ينطبق تصنيفها الدولى مع تصنيف «شونفليس» وهى:

n : وهى تقابل الطائفة C_n.

nmm: وهى تقابل C_{nv}.

ويشيـر حرفا m إلى نوعين محـددين من المستويات المرآوية التى تحتوى على محور ذى n طية وتتمـثل هذه الطوائف فى الأجسام التى توصف بالرموز 6mm، 4mm، 2mm ومعنى هذا أن المحور الرئيسى يؤدى إلى ظهور مـستويات أخرى عـددها هو عدد الطيات للمـحور. والمجموعة (الطائفة) 3m تناظر المجموعة C_{3v}؛ أى أن المحور الرئيسى (3) ينتج ثلاثة مستويات.

n 2 2 : وهى تقابل D_n حـيث تتعـامد المحـاور ذات الطيـتين مع المحـور الرئيسى.

أما العلاقة بين بقية الطوائف الدولية وطوائف «شونفليس» فهى كما يلى:

n/m: وهى تناظر C_{nh} فيمـا عدا أن التصنيف الدولى يعـتبر C_{3h} على أنها تحتـوى على محـور ذى ست طيات (سـداسى) ويكون مـحور دوران انقلابى، أى $\bar{6}$. كما أن C_{1h} هو ببساطة m بدلا من 1/m.

$\bar{n}$: تحتوى هذه الطائفة علــى محور دوران انقلابى ذى n- طية وتضم هذه الطائفة S_4 التى تؤول إلى $\bar{4}$ بشكل جيد أما S_6 فتصبح $\bar{3}$ و S_4 تصبح $\bar{1}$ وذلك فى ضوء الفرق بين محاور الدوران الانقلابية ومحاور الدوران الانعكاسية.

$\frac{n}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m}$: وتكتب مختصرة هكذا $^{n}\!/_{mmm}$ وهى تناظر D_{nh} فيما عدا أن النظام الدولى يفضل اعــتبار D_{3h} على أنها تحــتوى على مــحور دوران انقلابى ذى ست طيات (سداسى) فيــصبح رمز الطائفة هو $\bar{6}\,2m$. كما يلاحظ أن $^{2}\!/_{mmm}$ قد تكتب أحيانا mmm.

أى أن D_{nh} يمكن اعــتبــارها محتــوية على مــحور ذى n- طية مــع وجود مستوى مرآوى متعــامد معه، بالإضافة إلى مجموعتين متــعامدتين معه من المحاور ذات الطيتين، بحيث يصبح لكل مجموعة المستوى المتعامد معها.

$\bar{n}\,2\,m$: وهى تشبه D_{nd} فما عدا أن D_{3h} تكون متضمنــة فى المجمــوعة $\bar{6}\,2m$. ويشير هذا الرمز إلى وجود محور دوران انقلابى ذى n طية مع محور ذى طيــتين متعامد مــعه، بالإضافة إلى مســتوى مرآوى رأسى. ومرة أخرى تكون الحالة n=3 استثنائية ويصبح رمزها $\bar{3}\,\frac{2}{m}$ (أو اختصارا $\bar{3}m$) لكى يعبر عن أن المستوى الرأسى متعامد مع المحور ذى الطيتين.

١-٣-٣ تصنيف الطوائف النقطية البلورية المكعبية

يوضح الجــدول ١-٤ كــلا من تــصنيف «شــونفليس» والتــصــنيف الدولى للطوائف المكعبية الخمس:

O_h : وهى تمثل الطائفة المكتملة للمكعب (أو ثمانية الأوجه، ومن هنا جاء الحرف O من كلمة Octahedron) بما فيها من العمليات غير السوية (أى التى تتحول فيــها الأشكال يمينية اليد إلى أشكال يسارية اليــد)، وفيما عدا ذلك فباقى العــمليات سوية، وتعتبر العمليــات التى بها عدد فردى من مرات الانقــلاب أو الانعكاس غيــر سوية أيضــا. وقد يوجــد بهذه الطائفة أيضا مستوى انعكاس أفقى (h).

O : يرمز هذا الحرف إلـى المجموعة المكعبـية التى لا تتضمن أية عـمليات تماثل غير سوية.

T_d : هى مجموعة التـماثل المكتملة لرباعى الأوجه المنتظم Tetraheadron شاملا كل العمليات غير السوية.

T : هذه هى مجموعة رباعى الأوجه المنتظم مع استـبعاد كل العمليات غير السوية.

T_h : وهى المجموعـة الناتجة عن إضافة انقلاب إلى المجـموعة T، يلاحظ عادة وجود الرقم 3 فى المجموعات المكعبية فى حالة التصنيف الدولى؛ والسبب هو وجود محور ثلاثى الطية فى جميع المجموعات المكعبية.

١-٤ بعض نماذج التركيب البلورى المهمة

١-٤-١ تركيب الألماس Diamond Structure

تتكون الشبيكة البلورية للألماس من شبيكتى براڤيه مكعبيتين متمركزتى الوجه F.C.C. ومتـداخلتين بحيث تكون كل منهـما مزاحة فى اتجـاه قطر الخلية المكعبـية بمقدار ربع طول القطر. ويـمكن اعتبارهـا شبيكة مكعـبية متـمركزة الأوجـه ولها قـاعـدتان؛ إحـداهما عـند نقطة الأصل، والأخـرى عند $\frac{a}{4}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$. ورقم التناسق (أى عدد أقرب الجيران من ذرة ما) هو أربعة.

يوضح الجـدول ١-٥ بعض الـعناصـر التى لهـا هذا النـوع من التـركـيب البلورى.

جدول (١-٥)
العناصر التى لها نفس التركيب البلورى للألماس

طول ضلع المكعب Cube side a (Å)	Element	العنصر
3.57	C (diamond)	الألماس
5.43	Si	السيليكون
5.66	Ge	الجرمانيوم
6.49	α– Sn (grey)	القصدير (رمادى)

١-٤-٢ التركيب السداسى محكم التعبئة (متلاصق الرص) HCP

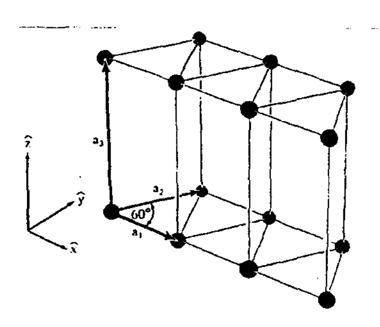
يرقى هذا التركيب إلى مستوى شبيكات المكعب متمركز الجسم أو المكعب متمركز الأوجه من حيث الأهمية على الرغم من أنه ليس من شبيكات براڤيه. ويوضح الجدول (١-٦) نحو ثلاثين عنصرا لها هذا التركيب البلورى، الذى أساسه شبيكة سداسية بسيطة من شبيكات براڤيه؛ وتتكون من رص شبيكتين مثلثين ذواتى بعدين الشكل (١-٨) ويكون اتجاه الرص $\vec{a}_3$ هو ما يعرف بالمحور C، أما المتجهات البدائية فهى:

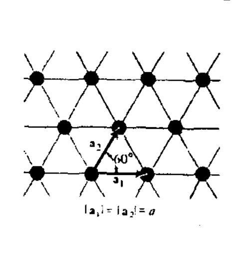
$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\ \hat{y} \quad , \quad \vec{a}_3 = c\ \hat{z}$$

جدول (١-٦)

العناصر التى لها تركيب سداسى محكم التعبئة أو متلاصق الرص

العنصر Element	a (Å)	c	c/a	العنصر Element	a (Å)	c	c/a
Be	2.29	3.58	1.56	Os	2.74	4.32	1.58
Cd	2.89	5.62	1.89	Pr	3.67	5.92	1.61
Ce	3.65	5.96	1.63	Re	2.76	4.46	1.62
α-Co	2.51	4.07	1.62	Ru	2.70	4.28	1.59
Dy	3.59	5.65	1.57	Sc	3.31	5.27	1.59
Er	3.56	5.59	1.57	Tb	3.60	5.69	1.58
Gd	3.64	5.78	1.59	Ti	2.95	4.69	1.59
He (2K)	3.57	5.83	1.63	Tl	3.46	5.53	1.60
Hf	3.20	5.06	1.58	Tm	3.54	5.55	1.57
Ho	3.58	5.62	1.57	Y	3.65	5.73	1.57
La	3.75	6.07	1.62	Zn	2.66	4.95	1.86
Lu	3.50	5.55	1.59	Zr	3.23	5.15	1.59
Mg	3.21	5.21	1.62		-	-	
Nd	3.66	5.90	1.61	«ideal»			1.63

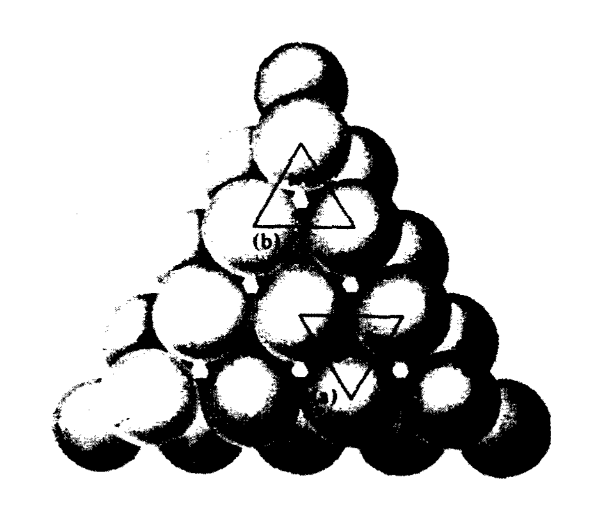




شكل (١-٨)
شبيكة برافيه السداسية البسيطة وإلى جانبها شبكتان مثلثتان فى بعدين وقد رصتا إحداهما فوق الأخرى بحيث تفصلهما مسافة $\vec{a_3}$

وينشئ المتجهان الأولان شبيكة مثلثة فى المستوى x-y، أما المتجه الثالث فيقوم برص المستويات بحيث يبعد كل منها عن الآخر مسافة مقدارها c. ويعكس تعبير «محكم التعبئة» أو «متلاصق الرص» حقيقة أنه يمكن ترتيب عدد من الكرات المصمتة على هذا المنوال. ولو أننا اعتبرنا عملية رص كرات معدنية (الشكل ١-٩) بحيث كانت أول طبقة على هيئة شبيكة مثلثية متلاصقة الرص، وتكونت الطبقة

شكل (١-٩)
رص كرات معدنية بحيث تكوّن الطبقة الأولى شبيكة مثلثية مستوية. أما الكرات فى الطبقة الثانية فتوضع فوق الفراغات الموجودة فى الطبقة الأولى. أما إذا وضعت كرات الطبقة الثالثة فوق كرات الطبقة الأولى مباشرة (الموقع a) وكرات الطبقة الرابعة فوق كرات الطبقة الثانية لنتج تركيب سداسى محكم التعبئة. أما إذا وضعت كرات الطبقة الثالثة فوق الفجوات (الفراغات) الموجودة فى الطبقة الأولى والتى لم تتم تغطيتها بكرات الطبقة الثانية (الموقع b) فإن التركيب الناتج يكون مكعبيا متمركز الأوجه.

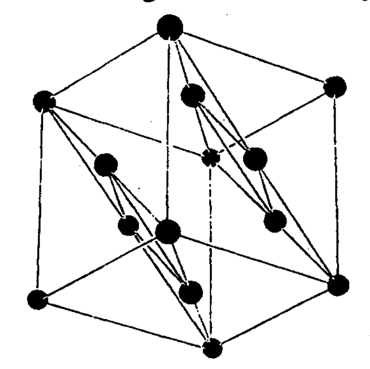


الثانية بوضع الكرات فى الفراغ المتكون عند مركز المثلث الآخر فى الطبقة الأولى، لتكونت طبقة ثانية مثلثية ولكنها قد أزيحت بالنسبة للأولى. تتكون الطبقة الثالثة بوضع الكرات فى المنخفضات (الفراغات) التبادلية فى الطبقة الثانية، بحيث تقع فوق كرات الطبقة الأولى مباشرة. ثم تقع كرات الطبقة الرابعة فوق كرات الطبقة الثانية. وهكذا تتكون شبيكة سداسية ذات رص متلاصق، وتكون قيمة المسافة c هى:

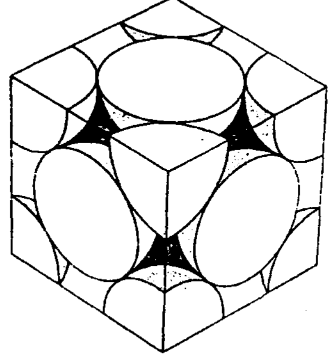
$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} \; a = 1.63299 \, a$$

ويطلق على النسبة $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ أحيانا اسم «القيمة النموذجية»، كما يطلق على التركيب الذى تميزه هذه النسبة التركيب السداسى ذا الرص المتلاصق النموذجى.

ومن الملاحظ أنه إذا تم رص الطبقتين الأولى والثانية كما سبق، أما كرات الطبقة الثالثة فتوضع فى مجموعة المنخفضات الأخرى فى الطبقة الثانية، كما توضع كرات الطبقة الرابعة فى منخفضات الطبقة الثالثة بحيث تقع فوق كرات الطبقة الأولى مباشرة، وتقع كرات الطبقة الخامسة فوق الثانية وهكذا، فإن الناتج هو شبيكة براڤيه المكعبية متمركزة الأوجه، ويكون فيها قطر المكعب متعامدا مع المستويات المثلثية (الشكل ١-١٠، ١-١١).



شكل (١-١٠)
كيفية اخذ مقطع فى شبيكة براڤيه لكى تظهر الطبقات المبينة فى الشكل (١-٩)

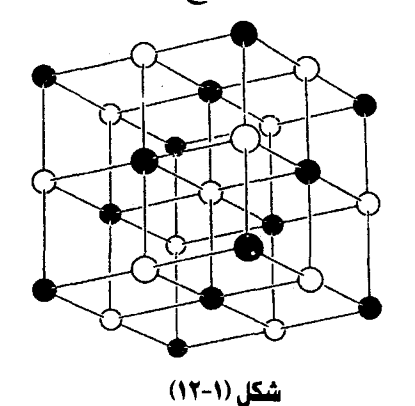


شكل (١-١١)
مقطع مكعبى لبعض كرات ذات الرص المتلاصق فى بلورة مكعبية متمركزة الأوجه

والخلاصة فإن الرص (... ABC ABC) ينتج شبيكة FCC أما الرص (.. AB AB) فينتج شبيكة سداسية وهما أكثر شبيكات الرص المتلاصق شيوعا.

١-٤-٣ تركيب بلورة كلوريد الصوديوم NaCl

تتكون بلورة كلوريد الصوديوم (الشكل ١-١٢) من أعداد متساوية من أيونات الكلور وأيونات الصوديوم. وتتخذ هذه الأيونات مواقع متبادلة فى شبكة مكعبية بسيطة بحيث يكون لكل أيون ستة جيران من النوع المخالف. ويمكن وصف هذا التركيب بأنه شبكة براڤيه المكعبية متمركزة الأوجه. وتكون القاعدة (الأساس) مكونة من أيون صوديوم عند النقطة 0 وأيون كلور عند مركز الخلية المكعبة أى عند $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$.



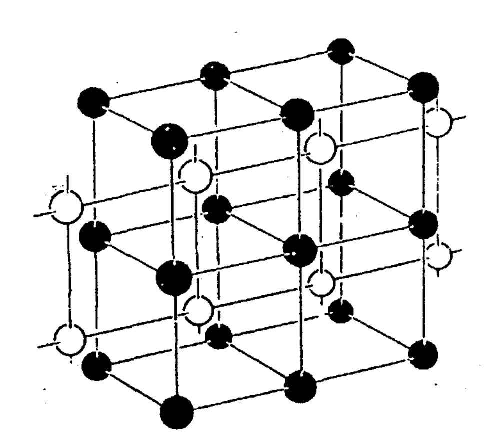
شكل (١-١٢)
تركيب بلورة كلوريد الصوديوم
الكرات السوداء تمثل أحد الأيونين والبيضاء تمثل الآخر. وكلاهما يكونان شبيكتين FCC متداخلتين

جدول (١-٧)
بعض المركبات التى لها نفس تركيب بلورة كلوريد الصوديوم

البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)
LiF	4.20	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.34
LiI	6.00	RbI	7.34	SrO	5.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.02
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.23
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SrTe	6.47
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	5.52
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.99
KI	7.07	CaO	4.81		

١-٤-٤ تركيب بلورة كلوريد السيزيوم CsCl

تتكون بلورة كلوريد السيزيوم هى الأخرى من أعداد متساوية من أيونات السيزيوم وأيونات الكلور. وتتخذ مواقعها عند نقاط شبيكة مكعبية متمركزة الجسم بحيث يكون لكل أيون ثمانية جيران من النوع المخالف. ويكون التماثل الانتقالى لهذا التركيب هو تماثل شبيكة براڤيه المكعبية البسيطة؛ ذات قاعدة مكونة من أيون سيزيوم عند نقطة الأصل 0 وأيون كلور عند مركز المكعب $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$ (الشكل ١-١٣)، كما يبين الجدول (١-٨) بعض المركبات التى لها نفس تركيب كلوريد السيزيوم.



شكل (١-١٣)
التركيب البلورى لكلوريد السيزيوم: الكرات السوداء تمثل أحد الأيونين والبيضاء تمثل الآخر وكلتا هما تكونان شبيكتين مكعبتين بسيطتين متداخلتين

جدول (١-٨)
بعض المركبات التى لها نفس التركيب البلورى لكلوريد السيزيوم

البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)
CsCl	4.12	TiCl	3.83
CsBr	4.29	TiBr	3.97
CsI	4.57	TII	4.20

١-٤-٥ تركيب بلورة كبريتيد الزنك ZnS

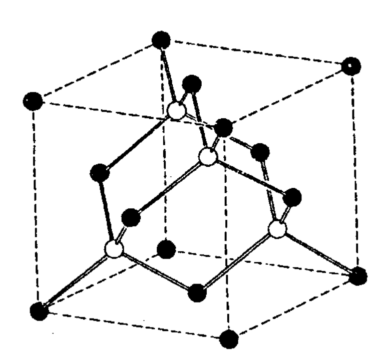
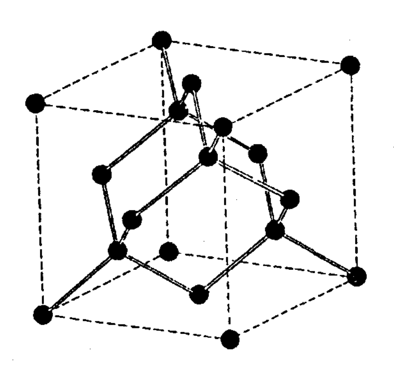
تتكون بلورة كبريتـيد الزنك من أيونات الزنك والكبريت وتركيـبها البلورى شـبيـه بالتـركيب البلـورى للألماس حيث تحـتل ذرات الزنك إحـدى الشـبيكتـين متمـركزتى الأوجه وتحتل ذرات الـكبريت الشبيكة الثـانية (انظر الشكل ١-١٤). والخلية التقليدية عبارة عن مكعب، وإحداثيات ذرات الزنك فيه هى:

$$0\ 0\ 0\ ,\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ ,\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\ ,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$$

أما إحداثيات ذرات الكبريت فهى:

$$\left(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ ,\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ ,\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ ,\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\right)$$

أما الشبيكة الفراغية فهى مكعبية مـتمركزة الأوجه، وتحتوى الخلية الأساسية التقليدية على أربعة جزيئات حيث يحيط بكل ذرة -وعلى مسافات متساوية- أربع ذرات من النوع المخالف، وتتخذ هذه الذرات مـواقع لها عند أركان رباعى الأوجه المنتظم.

شكل (١-١٤)
التركيب البلورى لكبريتيد الزنك وإلى اليسار التركيب البلورى للألماس حيث يبدو الترتيب رباعى الأوجه للروابط

وفيما يلى بعض الأمثلة على مواد لها نفس التركيب البلورى (الجدول ١-٩):

جدول (١-٩)
بعض المواد التى لها نفس التركيب البلورى لكبريتيد الزنك

البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)
CuF	4.26	CdS	5.82
CuCl	5.41	InAs	6.04
AgI	6.47	InSb	6.46
ZnS	5.41	SiC	4.35
ZnSe	5.65	AIP	5.42

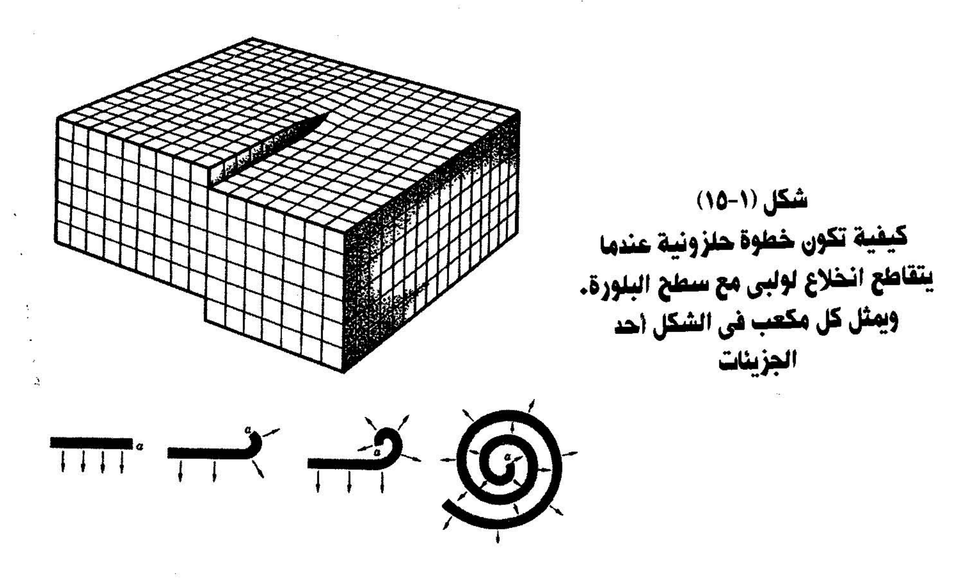
وجدير بالذكر أن هناك صورة بلورية أخرى لتركيب الألماس وكبريتيد الزنك، حيث يكون التركيب البلورى سداسيا، وإن كانت هناك علاقات هندسية بينه وبين التركيب المكعبى.

١-٥ إنماء البلورات

على الرغم من وجود عدد كبير من بلورات المواد الكيميائية والعناصر بشكل طبيعى وعلى صورة بلورات أحادية أو عديدة التبلور، إلا أن الحاجة إلى بلورات ذات مواصفات خاصة قد دعت إلى ظهور علم وتقنية إنماء بلورات داخل المعامل. وتتعدد طرق الحصول على البلورات وذلك بإنمائها من الطور الغازى (أو البخارى) مباشرة، وإما من محاليل ذات تركيز مرتفع وإما من مصهور المواد.

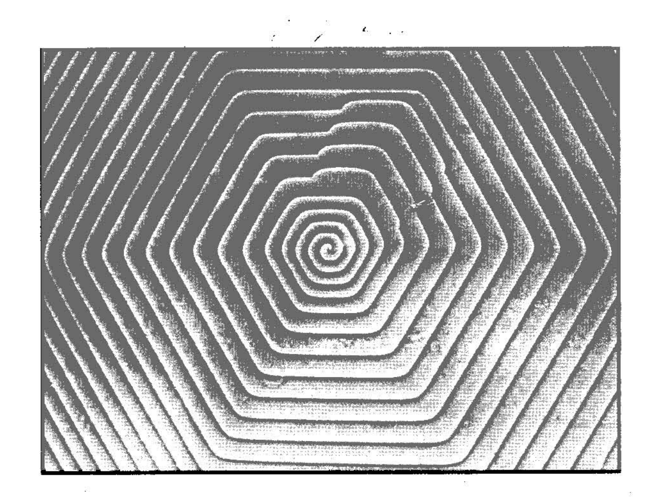
ويساعد على نمو البلورات وجود ما يسمى بالانخلاعات Dislocations حيث يؤدى وجود انخلاعات لولبية إلى جعل نمو البلورة تلقائيا (الشكل ١-١٥) بأسلوب حلزونى. ويلاحظ أن الذرة تلتصق بقوة أكبر إذا كان هناك نتوء هيئته درجة سلم عما إذا التصقت بسطح مستو. ومن هنا لنا أن نتوقع أن كل البلورات

النامية فى الطبيعة تقريبا لا بد وأن تحتوى على انخلاعات، وإلا ما أمكن لها أن تنمو.



شكل (١-١٥)
كيفية تكون خطوة حلزونية عندما يتقاطع انخلاع لولبى مع سطح البلورة. ويمثل كل مكعب فى الشكل أحد الجزيئات

وقد وجد أن هناك أنماطا من النمو الحلزونى للبلورات فى العديد من الحالات. ومن الأمثلة الواضحة على أنماط النمو التى تبدأ من انخلاع لولبى وحيد ما يصوره الشكل (١-١٦).

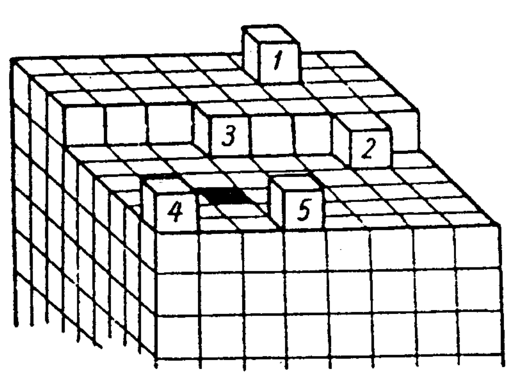


شكل (١-١٦)
نمو حلزونى سداسى على بلورة كبريتيد السليكون SiC

١-٥-١ إنماء البلورات من المحاليل

عندما تذاب مادة صلبة فى سائل ما فإن وجود هذا السائل يؤثر فى القوى التى تربط بين ذرات وجزيئات المادة المذابة، وهى قوى كهروستاتيكية فى الأساس. وعندما يصل تركيز المادة المذابة إلى ما فوق التشبع، يصبح من الممكن تولد بذور (أو أجنة) لبلورة عن طريق تبريد المحلول بصورة تدريجية منتظمة. ثم تأخذ البلورة فى النمو حول تلك البذرة. وقد وجد أن البلورات تكون فى حالة اتزان تقريبا مع المحلول أو المصهور أو البخار عندما تكون هذه الأطوار عند درجة تشبع أقل. وإذا كانت العناصر الداخلة فى تركيب الشبيكة البلورية مختلفة القطبية، فإن قوى الترابط تكون هى قوى كولوم. أما القوى المؤثرة بين العناصر ذات القطبية المتشابهة فهى قوى «ڤان درڤالس» وهى أضعف بكثير من القوى التساهمية.

وتبدأ عملية النمو ذاتها أثناء التغيرات الإحصائية بالقرب من سطح البلورة مباشرة حيث توجد هناك بذرة ذات بعدين تأخذ فى النمو لتتكون طبقة سطحية جديدة ذات أبعاد «حرجة». أما إذا كانت أبعاد الأجنة (البذور) غير المتزنة أقل من ذلك، فإنها سوف تختفى أى تذوب فى المحلول من جديد. وتنشأ بذلك مواقع للنمو عند حواف الجنين. وهذه المواقع قادرة على تجميع الجسيمات بفضل ظاهرة الانتشار- وتنمية شبكة سطحية من تلك الجسيمات (الشكل ١-١٧) وعندما تكتمل الشبكة السطحية فى بلورة مختلفة القطبية فإن شبكة سطحية جديدة من الأجنة تبدأ فى التكون ويستمر النمو. وتكون إضافة العناصر من حيث أقلها طلبا للطاقة على النحو التالى:



شكل (١-١٧)

نموذج مبسط لبلورة ومواقع عناصرها

١- موقع على السطح

٢- داخل السطح

٣- عند ركن على السطح

٤- عند احد الاطراف

٥- على إحدى الحواف

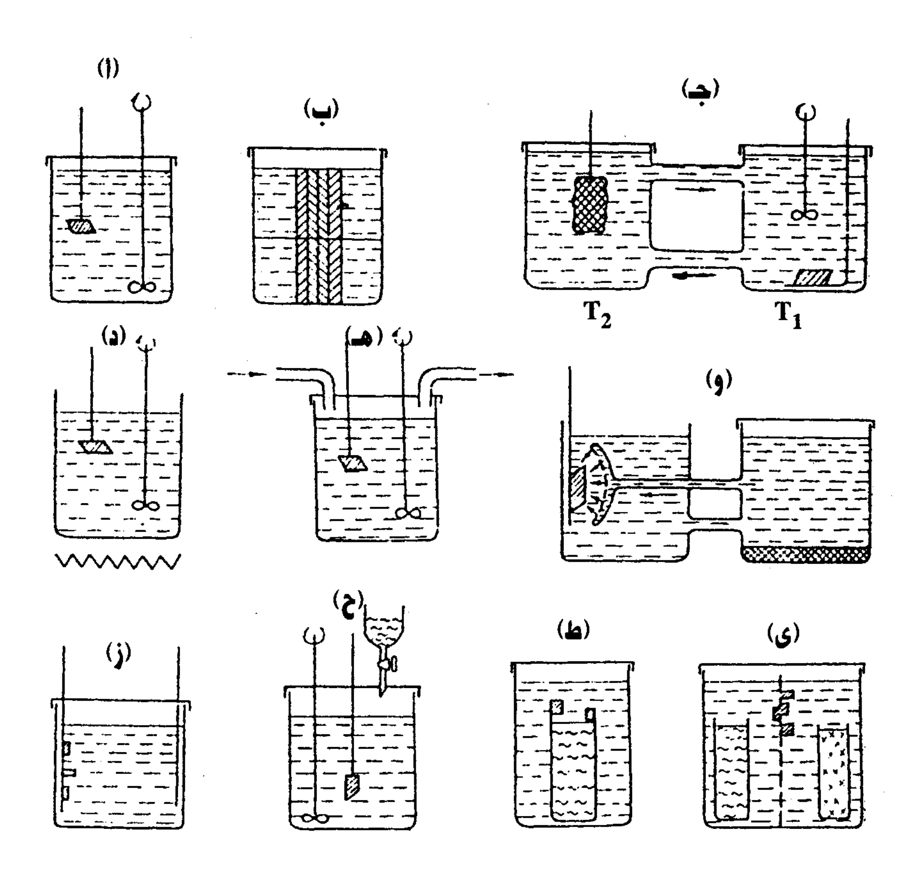
أ- أن تتم الإضافة عند منتصف سطح الشبكة السطحية.

ب- أن تتم الإضافة عند حافة شبكة سطحية.

جـ- أن تتم الإضافة عند حافة شبكة ذات إحداثيات (1 0 0).

د- أن تتم الإضافة عند نتوء يمثل بداية سلسلة جديدة.

هـ- أن تتم الإضافة عند أحد أركان شبكة مستوى مكتمل. . . وهكذا.



شكل (١-١٨)
عرض لطرق إنماء البلورات من المحاليل

أما فى حالة البلورات متشابهة القطبية فإن تتابع عملية النمو يجرى على النحو التالى:

أ- أن تتم الإضافة عند نهاية السلسلة.

ب- ثم عند حافة الشبكة.

جـ- ثم عند ركن الشبكة المستوية المكتملة.

د - ثم عند منتصف سطح الشبكة المستوية.

هـ- ثم عند بداية سلسلة. وهكذا.

ويبين الرسم الموضح فى الشكل (١-١٨) عدة طرق معملية لإنماء البلورات من المحاليل حيث يشير الشكل (أ) إلى طريقة الحصول على محلول فوق مشبع بواسطة الخفض المنتظم لدرجة الحرارة. أما الشكل (ب) فيوضح كيفية خفض درجة الحرارة استخدام ألواح هى بمثابة بذور النمو الذى يتم فى قمرات صغيرة. وقد يتم إنشاء فرق فى درجات الحرارة بين وعاء المحلول T_2 ووعاء الإنماء T_1 حيث: $T_2>T_1$ (الشكل جـ)، وقد يتم الإنماء عن طريق البخر البطىء للمذيب (الشكل د)، وقد يستخدم غاز ساخن للمساعدة على البخر (الشكل هـ).

أما فى الشكل (و) فيتم إمداد البلورة النواة بمحلول مركز مع حفظ تركيز ودرجة حرارة المحلول فى المستودع ثابتين. يتم فى الشكل (ز) ترسيب بلورات فلز ما عن طريق التحليل الكهربائى. إذا كانت المادة الصلبة صعبة الذوبان، فإنه يتم عمل محلول ذى درجة طفيفة من فوق التشبع؛ وذلك بإضافة المكون الفعال قطرة فقطرة (الحالة ح). وتصور الحالة (ط) انتشار أحد المحلولين فى الآخر، وأخيرا يتم الإنماء عن طريق انتشار أحد المحلولين فى الآخر من خلال محلول محايد مع إمكان استخدام غشاء فاصل (الحالة ى).

١-٥-٢ إنماء البلورات من المصهور

تتلخص طرق إنماء البلورات من مصهور المواد الصلبة فى ما يلى:

١- تبريد المصهـور وذلك بخفض درجة حرارة فرن الصـهر بشكل تدريجى منتظم.

٢- غمس البذرة (النواة) الباردة داخل المصهور.

٣- تبريد قـاع بوتقة الصهـر فيبـدأ الإنماء من أسفل لأعلى وقـد تعدل هذه الطريقة بوضع بذرة بلورية داخل البوتقة.

٤- إدخال المادة الصلبة المحتواة داخل أنبوبة زجاجـية مقفلة فى حيز به ميل حرارى (انظر طريقة بريدچمان).

٥- سحـب البلورة المتكونة على البـذرة أو النواة الباردة ببطء (انظر طريقـة تشوخرالسكى).

ونقدم فيما يأتى وصفا لأشهر طريقتين لإنماء البلورات من المصهور.

١-٥-٣ طريقة بريدچمان

لعل من أبسط طـرق إنماء البلورات من المصـهـور، تلك التـى تتلخص فى تسخين المادة إلى درجـة حرارة فوق درجة انصهارها؛ ثم ترك المصـهور ليبرد، ثم حصر عملية تكون نواة الإنماء فى موقع محدد حيث تنطلق حبيبة واحدة من خلف السطح البينى للسائل والصلب. وعندما يتم مـسح السطح البينى بأكمله فإن بلورة أحادية تظهـر إلى حيـز الوجود وهذا هو أســاس طريقة بريدچمـان وإن كان هناك أسلوبان لتنفيذها، وهما:

١-٥-٤ النمو الرأسى

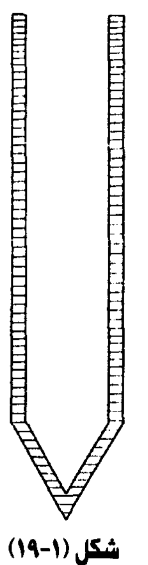
ويتم فـيه إنماء البلورة إمـا بخفض البـوتقة المحتـوية على المادة المنصـهرة أو بتحريك المصـدر الحرارى (الفرن)، أو بالخفض المسـتمر لدرجة حـرارة الفرن حتى تأخذ المادة المنصهرة فى التجمد بدءا من الطرف السفلى للبوتقة.

وتتيح طريقة بريدچمـان الحصول على بلورات ذات أحجام مـختلفة، بداية من سيقان رفيعة إلى قضبان يصل قطرها إلى عدة سنتيمترات.

ويوضح الشكل (١-١٩) بوتقة بريدچمان وهى أنبوبة ذات مقطع مستعرض دائرى ولها طرف مـدبب مغلق ليساعـد على تكون نواة النمو. كمـا يمكن تطبيق

أسلوب بريدچمان لإنماء بلورات لها شكل غير أسطوانى؛ حيث أمكن الحصول على بلورات ذات مقطع مربع وبلورات كروية وغيرها.

ويعتمد الأسلوب السائد على حركة الوتقة أو الفرن بدلا من برمجة التحكم فى درجات الحرارة. وهناك أيضا التسخين باستخدام ملف حثى بدلا من الفرن التقليدى، بحيث يمكن تحريك البوتقة داخل الملف بدلا من رفع الملف نفسه والذى يسرى فيه تيار كهربائى مرتفع التردد (انظر الشكل ١-٢٠).

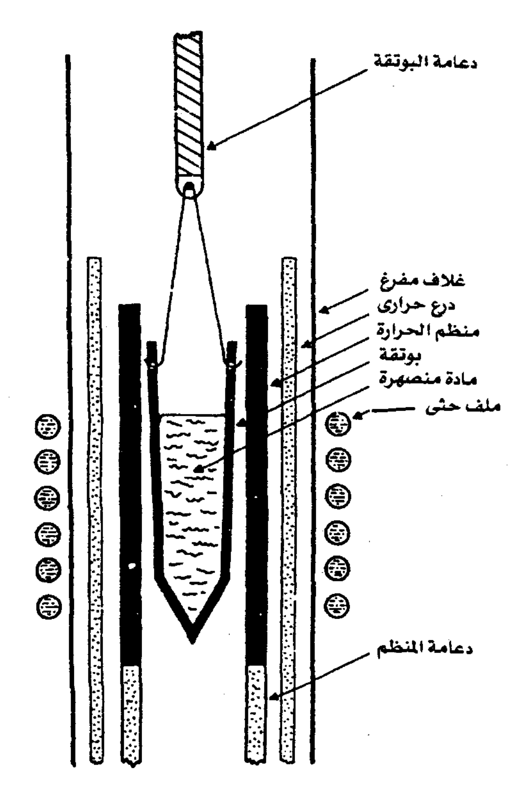


شكل (١-١٩)
بوتقة بريدچمان ذات الطرف المدبب

النمو الأفقى

من البدائل المتبعة فى تقنية إنماء البلورات بطريقة بريدچمان الأساسية أن يتم وضع البوتقة والمصدر الحرارى بحيث يكونان فى مستوى أفقى وعندئذ يصبح متاحا إما تحريك البوتقة أو تحريك المصدر الحرارى أو برمجة مصدر الطاقة الكهربائية لتوفير الميل الحرارى المطلوب.

وكما هو الحال فى النمو الرأسى فإن من المعتاد تحريك الفرن إذا كان التسخين يتم بطريقة المقاومة الكهربائية، وتحريك البوتقة أو القارب عند استعمال التسخين الحثى.

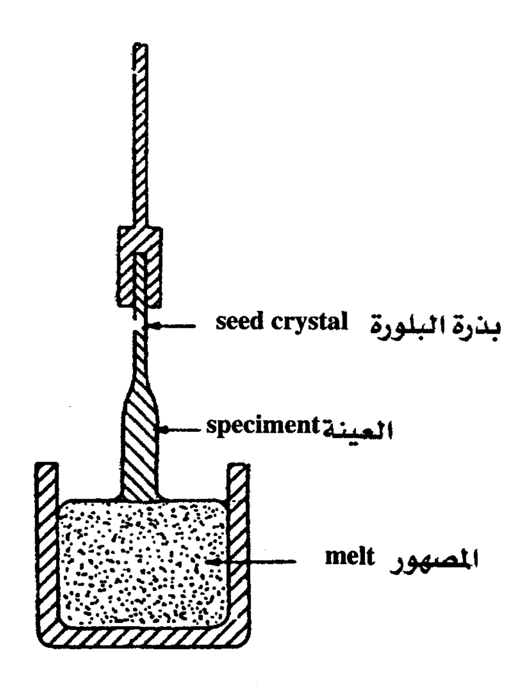


شكل (١-٢٠)
جهاز بريدچمان ذو التسخين الحثى

وتنجح هذه الطريقـة فى إنماء بلورات المواد ذات درجـات الانصـهار المنخـفضـة. ويفتقر تركيب البلورات النامية بواسطة الطريقة الأفقية إلى الجودة العالية حيث يزيد السطح الكبير المكشـوف من فرصة التلوث من الجو المحيط بالمصـهور وكذلك يزيد من فرص تبخر مادة المصهور.

١-٥-٥ طريقة تشوخرالسكى Czochralsky Method

تتفق هذه الطريقة مع طريقة بريدچمـان فى أن المادة تصهر فى البداية وبدلا من إنزال المصـهور من خلال السطـح البينى سائل/ صـلب فإن المادة المنصـهرة يتم سحـبها رأسـيا إلى أعلى من خلال ذلك السطح البـينى؛ ولذلك يطلق على هذه الطريقة أحيانا مصطلح سـحب البلورة. ويصور (الشكل ١-٢١) هذه التقنية حيث يتم إنزال بذرة النمو رأسيا لتلاقى المادة المنصهـرة داخل البوتقة إلى أن ينصهر الجزء السفلى من الـبذرة، وعند التأكـد من حدوث التلامس بـين البذرة والمصهـور فإن البذرة ترفع ببطء إلى أعلى ليبدأ تكون البلورة.



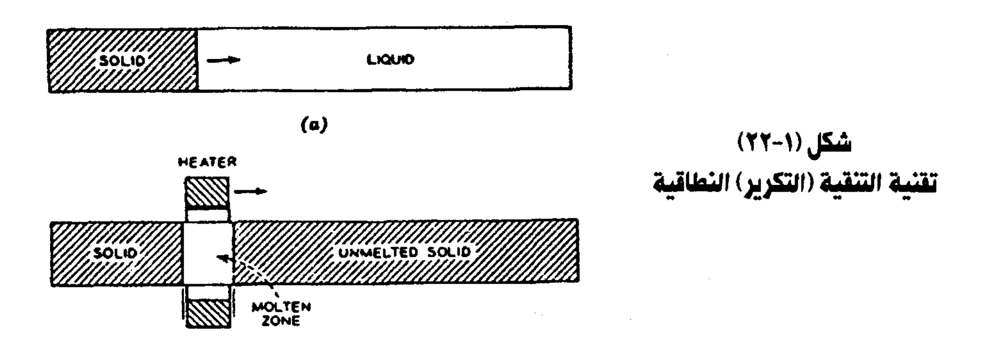
شكل (١-٢١)

تقنية «تشوخرالسكى» لإنماء البلورات بطريقة سحبها من المصهور

وتتميـز هذه الطريقة بأن السطح البينى لا يلامس البـوتقة، وعلى الرغم من أن الأخيرة تحتوى على المادة المنصهرة، إلا أنها لا تستخدم كقالب، كما أن البلورة النامية تكون على درجة عالية من الجودة. وقد أمكن إنماء بلورات خالية تقريبا من العيوب البلورية الشائعة عند اتباع هذا الأسلوب. ومن بين تلك البلورات النحاس والألومنيوم والجرمانيوم والسليكون. ويتوقف قطر البلورة النامية على درجة حرارة المصهور ومعدل سحب البلورة، حيث يقل قطر البلورة عنـدما يرتفع معدل سحبها من المصهـور. كما يـقل إذا ارتفعت درجة حـرارة المصهور وقـد يصاحب عـملية السحب دوران كـامل للبذرة مما يساعد على تـقليب المصهور مما يضمن التـجانس المستمر.

١-٥-٦ الإنماء من المصهور دون استخدام وعاء

تستند هذه التقنيـة على الأسلوب المتبع فى تنقية البلورات والمعـروف بالتنقية النطاقية أو التكرير النطاقى Zone Refining ويعتمد هذا الأسلوب على التباين فى ذوبانية المادة المذابة فى الطوريـن الصلب والسائل للمذيب بحـيث تؤدى فى النهاية إلى عملية التنقية. ويتم فى هذه العمليـة صهر جزء من المادة فى منطقة محددة ثم تحريك المنطقة السائلة عبر قضـيب من المادة المراد تنقيتها وتنطوى هذه الطريقة على وجود سطحين بينيين (شكل ١-٢٢).



شكل (١-٢٢)
تقنية التنقية (التكرير) النطاقية

وقد أمكن تطبيق هذا الأسلوب لإنماء بلورات نقية وخاصة للفلزات التى لها درجات انصهار مرتفعة وكذلك بعض السبائك.

أسئلة ومسائل على الفصل الأول

١- تتبلور مادة كلوريد الصوديوم فى النظام المكعبى حيث تحتل أيونات الكلور وأيونات الصوديوم مواقع تبادلية متتابعة. إذا كان الوزن الجزيئى لكلوريد الصوديوم هو 58.5 فما هى المسافة بين أقرب أيونين متجاورين؛ اعتبر كثافة المادة هى $2180\ kg/m^3$.

٢- احسب نصف قطر ذرة الحديد α-Fe التى تتبلور فى النظام bcc (مكعبى متمركز الجسم). كثافة الحديد هى $7860\ kg/m^3$ والوزن الذرى للحديد 55.85.

٣- النظام البلورى للرصاص هو fcc (مكعبى متمركز الأوجه) ونصف قطر ذرة الرصاص هو 0.175 nm. فما هو حجم الخلية الأولية وطول قطر الوجه وقطر الجسم لهذه الخلية؟

٤- إذا كانت الخلية الأولية للألومنيوم من النوع (fcc) وثابت الشبيكة لها a=0.405 nm، فكم عدد الخلايا الأولية الموجودة فى إحدى رقائق الألومنيوم التى سمكها 0.005 cm وهى على شكل مربع طول ضلعه 25cm.

٥- يبلغ ثابت الشبيكة فى الخلية الأولية للحديد (α–Fe) 0.287 nm أوجد عدد الذرات فى النانومتر المربع فى المستويات (100)، (110)، (111) علما بأن α–Fe ذو تركيب مكعبى متمركز الجسم.

✿ ✿ ✿ ✿ ✿

الخواص الفيزيائية للبلورات



مقدمة

ترتبط الخـواص الفـيـزيائيـة للبلورات -فى المقـام الأول- بطبـيعة الـعناصر الكيـميـائية الداخلة فى تركـيب تلك البلورات وبالمواقع التى تشـغلها تلك العناصر بالـنسبة لبـعضهـا البعض. ويخضع تجلى خاصية فيـزيائية ما فى بلورة للروابط بين وحداتها وبمدى كمال التركيب البلورى.

وإذا استـثنينا الوزن النوعى، أو الكثافـة، وهو خاصـية لا تعتمـد على اتجاه القيـاس، فإن باقى الخواص الأكثـر أهمية ذات طابع اتجاهى. فالموصلية الكهربائية -مثلا- تمثل النسبة بين كميتين يمكن قـياسـهمـا وهما شـدة المجال الـكهربائى وكـثافـة التيـار الكهربائى، وتتمـيز كلتاهما باتجاه ومقـدار محددين؛ ولذا تكون الموصلية الكهربائـية من الخواص التى تعتمـد بالضرورة على اتجاه القياس وعندئذ توصف البلورات بأنها لا أيزوترويبـة بالنسبة لهذه الخاصية anisotropic.

وإذا كانت الخواص القـياسية، كالكـثافة، يمكن أن توصف برقم واحد scalar لا يتـغيـر بتـغيـر الاتجـاهات فـإن بعـض الخـواص لا بد وأن توصف بكمية متـجهـة vector ذات ثلاث

مركبات، كما أن البعض الآخر يوصف بكميات ممتدة Tensors ذات مركبات عديدة. ويمكننا تقسيم تلك الخواص إلى المجموعات التالية.

١- الخواص الميكانيكية (كالصلابة والمرونة وخاصية الانفلاق فى مستويات معينة وغيرها).

٢- الخواص الحرارية (كالتوصيل الحرارى والتمدد الحرارى).

٣- الخواص البصرية.

٤- الخواص الكهربائية.

٥- الخواص المغناطيسية.

وذلك إلى جانب خواص أخرى عديدة يصعب حصرها.

وتستخدم البلورات ذات الخواص الفيزيائية المحددة فى مجالات تكنولوچية متعددة. فهناك، مثلا، الألماس الذى يتمتع بصلابة عالية والكورندم (أكسيد الألومنيوم) والمواد الفريتية كالشبينل، والجارنت، والكاربورندم (كبريتيد السليكون) وغيرها من المواد المتوفرة فى الطبيعة أو المصنّعة فى المعامل وتستخدم كمواد منعمة للأسطح. هناك أيضا الجرافيت، وله صلابة منخفضة؛ ولذا يستعمل فى صناعة أقلام الرصاص وكمادة تشحيم وفى صناعة الأقطاب الكهربائية. هناك أيضا مادة الميكا الشفافة والكوارتز بما له من خواص كهربائية وبصرية فريدة، ومادة التورمالين المستخدمة فى بعض التطبيقات الإلكترونية، أما السليكون والجرمانيوم فهما أساسيان فى تقنية أشباه الموصلات. وهناك البلورات ذات الخواص البصرية غير الخطية والمستخدمة فى تطبيقات الليزر وغيرها.

٢-١ بعض الأساسيات الرياضية

لا بد فى البداية من التعرف على بعض الكميات الرياضية التى تستعمل لوصف الخواص الفيزيائية للبلورت وهى:

أ- الكميات القياسية Scalars

وهى كميات يكفى لتعيينها معرفة مقدارها دون الحاجة لمعرفة اتجاهها. ومن أمثلتها كثافة جسم ما ودرجة حرارته. وطبقا لما ستتعرض له لاحقا فإن الكمية القياسية قد تسمى -من منظور عام- كمية ممتدة (أو ممتد) من الرتبة الصفرية.

ب- المتجهات Vectors

وهى الكميات التى تحتاج فى تعريفهــا إلى وجود مقدار واتجاه. ومن أمثلتها الشائعة القوة وهى تمثل بيانيا بســهم ذى طول محدد ويشير رأس السهم إلى الاتجاه المطلوب.

ومن الأمثلة أيضــا. شدة المجال الكهربائى فى نقطة مــا وعزم ثنائى القطب المغناطيسى والميل الحرارى فى نقطة ما.

ولكل مــتجــه ثلاث مركبــات تتخــذ اتجاه مــحاور الإحــداثيات الكارتيــزية المتعامدة. وتكتب شدة المجال الكهربائى -مثلا- كما يلى:

$$\mathbf{E} = [E_1,\ E_2,\ E_3]$$

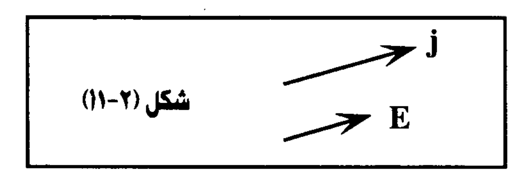
وقــد يطلق على المتجــه مصطــلح كمــية ممتــدة (أو ممتد) من الرتبــة الأولى ويفترض أن يكون القارئ على إلمام بمبادئ تحليل المتجهات البسيطة.

جـ- الكميات الممتدة من الرتبة الثانية

عندما يؤثر مجــال كهربائى شدته **E** على موصل أيزوتروبى (أى لا تعــتمد الخاصية فــيه على الاتجاه) يخضع لقانون أوم فإن كثــافة التيار **j** تكون موازية لشدة المجال، ويكون مقدار **j** فى تناسب مع مقدار **E** أى أن:

$$\mathbf{j} = \sigma\ \mathbf{E} \qquad (2\text{-}1)$$

حيث σ هى الموصِّلية.



شكل (٢-١١)

فإذا اخترنا محاور الإحداثيات Ox_1، Ox_2، Ox_3 (وقد تكتب أحيانا Ox، Oy، Oz) فإن:

$$\mathbf{j} = [j_1,\ j_2,\ j_3] \qquad \mathbf{E} = [E_1,\ E_2,\ E_3] \qquad (2\text{-}2)$$

بحيث:

$$j_1 = \sigma E_1 \quad , \quad j_2 = \sigma E_2 \quad , \quad j_3 = \sigma E_3$$

ويختلف الموقف إذا كانت المادة لا أيزتروبية Anisotropic حيث تكتب المعادلة (2-3) على النحو التالى:

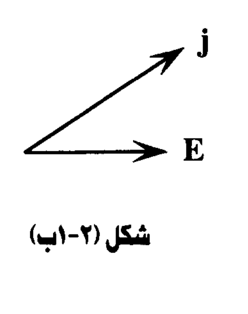
$$\left.\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 \\ j_2 &= \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3 \\ j_3 &= \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3 \end{aligned}\right\} \qquad (2-3)$$

حيث σ_{11} ، σ_{12}، ... إلخ ثوابت.

وترتبط كل مركبة من مركبات **j** خطيا مع مركبات **E** الثلاث، ومعنى هذا أن **j** لم تعد موازية لشدة المجال الكهربائى **E** (الشكل ٢-١ب).

وأصبح لكل من المعاملات σ_{11} ، σ_{12}، ... إلخ معنى فيزيائيا. فإذا طبق المجال الكهربائى فى اتجاه x_1 الشكل (٢-١ب) أى :

$$\mathbf{E} = [E_1 , 0 , 0]$$



شكل (٢-١ب)

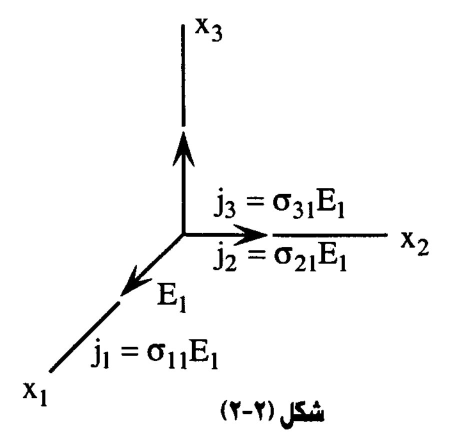
فإن المعادلات (2-3) تصبح:

$$j_1 = \sigma_{11}E_1$$

$$j_2 = \sigma_{21}E_1$$

$$j_3 = \sigma_{31}E_1$$

ومعنى هذا أن هناك مركبات لكثافة التيار لا فى اتجاه x_1 فحسب وإنما فى اتجاه المحاور الأخرى. تُعطى المركبة المباشرة بالمعامل σ_{11} أما المركبتان المستعرضتان فهما σ_{21}، σ_{31}. والمركبة σ_{23} تعبر -بنفس الطريقة- عن التيار **j** الموازى للمحور x_2، عند تطبيق مجال مواز للمحور x_3.



شكل (٢-٢)

وهكذا يتم التعبير عن موصلية البلورة باستخدام تسعة معاملات σ_{11} ، σ_{12}، ... وتكتب مجتمعة كالتالى:

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

ويطلق على هذا التكوين كمية ممتدة أو ممتد Tensor من الرتبة الثانية. والكميات σ_{ij} هى مركبات الكمية الممتدة حيث يشير الحرف الأول (i) إلى الصف الذى تقع فيه المركبة، ويشير الحرف الثانى (j) إلى العمود. وتعرف المركبات σ_{11}، σ_{22}، σ_{33} بعناصر قطر الكمية الممتدة.

وهكذا فالكمية الممتدة من الرتبة الصفرية (الكمية القياسية) تعرّف برقم مجرد، أما الكمية الممتدة من الرتبة الأولى فتتميز بثلاثة أرقام أو مركبات ترتبط كل منها بأحد المحاور ويكون الممتد من الرتبة الثانية محتويا على تسعة أرقام أو مركبات يرتبط كل منها بزوج من المحاور. وتكتب الكميات القياسية بدون رقم سفلى مميز هكذا (الكثافة ρ) أما المتجهات فيميزها رمز بجواره رقم سفلى واحد (مثلا E_2) أما مركبات الممتد من الرتبة الثانية فتتميز برقمين سفليين بجوار الرمز (مثلا σ_{12}). أى أن عدد الأرقام السفلية يمكن أن يعتبر مؤشرا على رتبة الكمية الممتدة وامتدادا لهذا الأسلوب يمكننا تعريف الكميات الممتدة من الرتبة الثالثة أو الرابعة أو الأكثر من ذلك.

ويبين الجدول (٢-١) بعض أمثلة الكميات الممتدة من الرتبة الثانية التى تربط بين متجهين.

جدول (٢-١)

الخاصية التى يمثلها الممتد	المتجه الذى يمثل المؤثر	المتجه الناتج (او المستحث
الموصلية الكهربائية	المجال الكهربائى	كثافة التيار الكهربائى
الموصلية الحرارية	الميل الحرارى (السالب)	كثافة التدفق الحرارى
السماحية	المجال الكهربائى	الإزاحة العزلية
القابلية العزلية	المجال الكهربائى	الاستقطاب
النفاذية	المجال المغناطيسى	الحث المغناطيسى
القابلية المغناطيسية	المجال المغناطيسى	شدة المغنطة

وعلى وجه العموم فإن خاصــية ما T تربط بين متجهين $\mathbf{p} = [p_1 , p_2 , p_3]$ و $\mathbf{q} = [q_1 , q_2 , q_3]$ ، يمكن أن تكتب هكذا:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= T_{11}q_1 + T_{12}q_2 + T_{13}q_3 \\ p_2 &= T_{21}q_1 + T_{22}q_2 + T_{23}q_3 \\ p_3 &= T_{31}q_1 + T_{32}q_2 + T_{33}q_3 \end{aligned}\right\} \qquad (2-4)$$

والمعاملات T_{11}، T_{12}، . . . هى مكونات الكمية الممتدة من الرتبة الثانية.

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix} \qquad (2-5)$$

ويمكن كتابة المعادلة (2-4) بصورة موجزة هكذا :

$$p_i = T_{ij} \; q_j \qquad (2-6)$$

حيث: $(i, \; j = 1, 2, 3)$

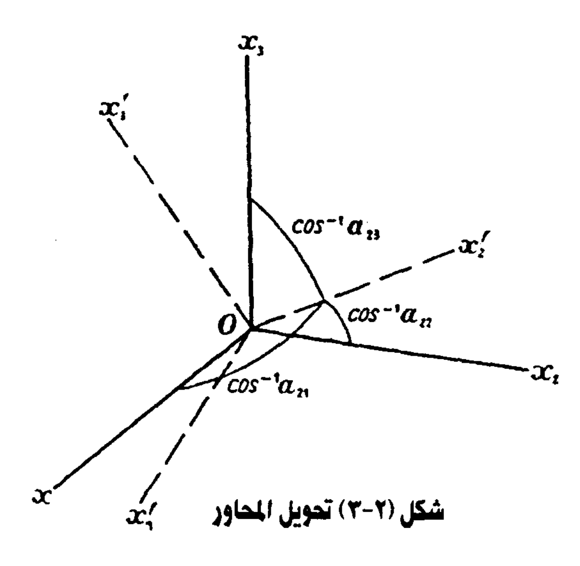
المعادلة (2-6) خاصــة كما علمــنا بالبلورات اللا أيزوتروبية، أمــا فى حالة الأجسام الأيزوتروبية فإنها تصبح:

$$p_i = T\ q_1 \qquad (2-7)$$

ويكون T مجرد ثابت منفرد.

٢-١-١ تحويل المحاور

Axes Transformation



شكل (٢-٣) تحويل المحاور

والمقصود من هذا المصطلح التحول من مجـموعة من المحاور المتـعامـدة إلى مجـموعـة أخرى تشـترك مـعهـا فى نقطة الأصل وتكون وحدة القياس فى اتجاه أى محـور هى دائما نفــس الوحدة. هب أننا أشـرنا إلى المجـمـوعـة الأولى بالـرمــوز x_1، x_2، x_3 وإلى الثانيــة بالرموز x'_1، x'_2، x'_3 (الشكل (٢-٣) فإن العــلاقة بين المجموعتين يمكن أن تكتب بدلالة جيوب تمام زوايا الاتجاهات.

الجدول (٢-١)

المحاور القديمة (قبل التحويل)

المحاور الجديدة (بعد التحويل)	x_1	x_2	x_2
x'_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}
x'_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}
x'_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}

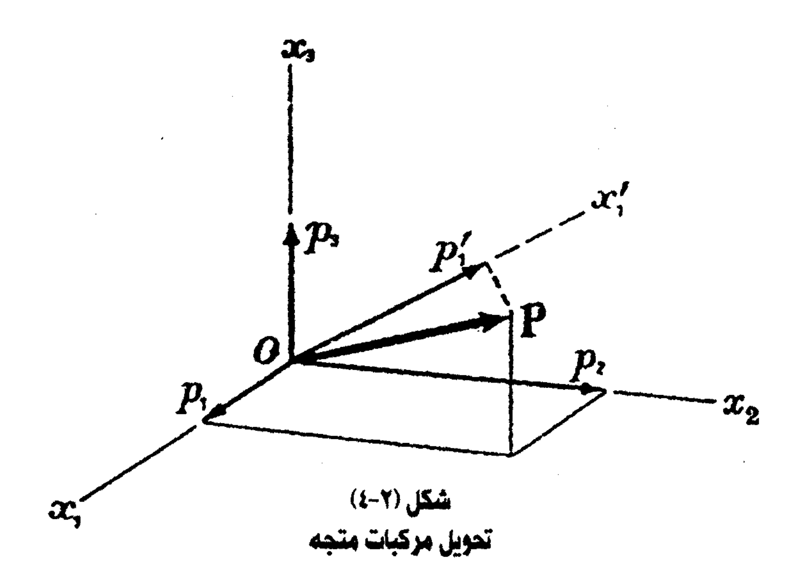
وعلى ذلك تكون جـيوب تمام الاتجـاهات الخـاصة بالمحـور x'_2 بالنسبـة للمــحاور x_1، x_2، x_3 هى: a_{21}، a_{22}، a_{23} وجيـوب تمام اتجاهـات المحور x_3

بالنسبة للمحاور x'_1 , x'_2 , x'_3 هى: a_{13}، a_{23}، a_{23}. أى أن الترقيم السفلى الأول يشير إلى المحاور «الجديدة» والثانى إلى «القديمة».

ومن الواضح الآن أن a_{ij} هى جيب تمام الزاوية المحصورة بين المحاور $x`_i$، والمحاور x_j. وليست المقادير التسعة مستقلة عن بعضها البعض، وعلى العموم فإن $a_{ij} \neq a_{ji}$.

٢-١-٢ تحويل مركبات المتجهات

هب أن لدينا متجها ما $\vec{p}$ وأن مركباته فى اتجاه المحاور x_1، x_2، x_3 هى p_1، p_2، p_3 (الشكل ٢-٤) وأن مركباته فى اتجاه مجموعة أخرى من المحاور x'_1 , x'_2 , x'_3 هى: p'_1 , p'_2 , p'_3 .



شكل (٢-٤)
تحويل مركبات متجه

إن المركبة p'_1 تنتج عن تحليل p_1، p_2، p_3 فى اتجاه x'_1، أى:

$$p'_1 = p_1 \cos x_1\hat{}x'_1 + p_2 \cos x_2\hat{}x'_1 + p_3 \cos x_3\hat{}x'_1$$

وعلى ذلك يكون:

$$\left.\begin{aligned} p'_1 &= a_{11}p_1 + a_{12}p_2 + a_{13}p_3 \\ p'_2 &= a_{21}p_1 + a_{22}p_2 + a_{23}p_3 \\ p'_3 &= a_{31}p_1 + a_{32}p_2 + a_{33}p_3 \end{aligned}\right\} \quad (2-8)$$

أو بشكل مختصر :

$$p'_i = a_{ij}\, p_j \quad (2-9)$$

أما إذا سرنا بطريقة معكوسة؛ أى التعبير عن المركبات «القديمة» بدلالة «الجديدة» فإن:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= a_{11}p'_1 + a_{12}p'_2 + a_{13}p'_3 \\ p_2 &= a_{21}p'_1 + a_{22}p'_2 + a_{23}p'_3 \\ p_3 &= a_{31}p'_1 + a_{32}p'_2 + a_{33}p'_3 \end{aligned}\right\} \quad (2-10)$$

أو بشكل مختصر :

$$p_i = a_{ji}\, p'_j \quad (2-11)$$

٢-١-٣ تحويل إحداثيات نقطة ما

تعتبر إحداثيات النقطة (x_1, x_2, x_3) بالنسبة للمحاور Ox_1، Ox_2، Ox_3 هى مركبات المتجه OP (فى الشكل ٢-٤)؛ ولذلك تكون الإحداثيات (x'_1, x'_2, x'_3) بالنسبة للمحاور Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3 معطاة بالمعادلة:

$$x'_i = a_{ij}\, x_j$$

وكذلك:

$$x_i = a_{ji}\, x'_j$$

٢-١-٤ تحويل مركبات ممتد من الرتبة الثانية

إذا أردنا تحويل مركبات ممتد من الرتبة الثانية من مجموعة محاور «قديمة» $(x_1$، x_2، $x_3)$ إلى مجموعة محاور جديدة x'_1, x'_2, x'_3 وكانت T_{ij} تربط بين المتجهين **p**، **q** فإننا نتبع الخطوات التالية باتجاه الأسهم:

$$p' \to p \to q \to q'$$

أى:

$$p'_i = a_{ik}\, p_k$$

$$p_k = T_{k\ell}\, q_\ell$$

$$q_\ell = a_{j\ell}\, q'_j$$

أو :

$$p'_i = a_{ik}\, p_k = a_{ik} T_{k\ell}\, q_\ell = a_{ik} T_{k\ell} a_{j\ell} q'_j$$

$$p'_i = T'_{ij}\, q'_j$$

وبمقارنة المعادلتين الأخيرتين نجد أن :

$$T'_{ij} = a_{ik}\, a_{j\ell}\, T_{k\ell} \qquad (2-12)$$

وهذا هو قانون تحويل مركبات الكمية الممتدة (الممتد) من الرتبة الثانية. أما الصورة المعكوسة فهى:

$$T_{ij} = a_{ki}\, a_{\ell j}\, T'_{k\ell} \qquad (2-13)$$

٢-١-٥ تحويل حاصل ضرب الإحداثيات

لقد وجدنا أن قانون تحويل ممتد من الرتبة الأولى (متجه) هو:

$$p'_i = a_{ij}\, p_j$$

وهو فى نفس الوقت قانون تحويل إحداثيات نقطة ما:

$$x'_i = a_{ij}\, x_j$$

ومن ثم فإن قانون تحويل الممتد من الرتبة الثانية هو نفس قانون تحويل حاصل ضرب إحداثيين؛ أى أن: مركبات كمية ممتدة T_{ij} تتحول مثلما يتحول

حاصل الضرب $x_i x_j$. ويبين الجدول التـالى (جدول ٢-٢) قوانين تحويل مـركبات كميات ممتدة من رتب مختلفة.

جدول (٢-٢)

رتبة الممتد	قانون التحويل	
	«القديم» بدلالة «الجديد»	«الجديد» بدلالة «القديم»
0	$\phi = \phi'$	$\phi' = \phi$
1	$p_i = a_{ji}\, p'_j$	$p'_i = a_{ij}\, p_j$
2	$T_{ij} = a_{ki}\, a_{\ell j}\, T'_{k\ell}$	$T'_{ij} = a_{ik}\, a_{j\ell}\, T_{k\ell}$
3	$T_{ijk} = a_{\ell i}\, a_{mj}\, a_{nk}\, T'_{\ell mn}$	$T'_{ijk} = a_{i\ell}\, a_{jm}\, a_{kn}\, T_{\ell mn}$
4	$T_{ijk\ell} = a_{mi}\, a_{nj}\, a_{ok}\, a_{p\ell}\, T'_{mnop}$	$T'_{ijk\ell} = a_{im}\, a_{jn}\, a_{ko}\, a_{\ell p}\, T_{mnop}$

٢-١-٦ التمثيل البيانى للكميات الممتدة

يمكننا جعل الخاصـية الفيزيائية شيئـا ملموسا إذا قمنا بعمل التمـثيل البيانى للكمية الممتدة التى تصف تلك الخاصية. وسنبدأ بالنظر فى المعادلة:

$$S_{ij}\, x_i\, x_j = 1 \tag{2–14}$$

حيث S_{ij} هى نوع من المعاملات. والمعادلة فى صورتها المفصلة هى:

$$S_{11}x_1^2 + S_{12}x_1x_2 + S_{13}x_1x_3 + S_{21}x_2x_1 + S_{22}x_2^2 + S_{23}x_2x_3 + S_{31}x_3x_1 + S_{32}x_3x_2 + S_{33}x_3^2 = 1$$

وإذا افترضنا أن $S_{ij} = S_{ji}$ وجمّعنا الحدود فإن:

$$S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 + 2\,S_{23}x_2x_3 + 2\,S_{31}x_3x_1 + 2\,S_{12}x_1x_2 = 1$$

وهذه -فى الواقع- معادلة سطح من الدرجة الثانية (تربيعى) ومسند إلى مركزه كنقطة أصل، وقد يكون هذا السطح -بوجه عام- هو سطح مجسم قطع ناقص أو سطح مجسم قطع زائد.

ويمكننا أن نستخدم قوانين تحويل المحاور الآتية:

$$x_i = a_{ki}\,x'_k \quad , \quad x_j = a_{\ell j}\,x'_\ell$$

حيث a_{ki}، $a_{\ell j}$ هى جيوب تمام الاتجاهات الخاصة بالمحاور بعد التحويل `x بالنسبة للمحاور قبل التحويل x.

وعلى هذا تتحول المعادلة (2-7) من مجموعة المحاور x_i إلى مجموعة جديدة x'_i :

$$S_{ij}\,a_{ki}\,a_{\ell j}\,x'_k\,x'_\ell = 1$$ أو :

$$S'_{k\ell}\,x'_k\,x'_\ell = 1$$

حيث:

$$S'_{k\ell} = a_{ki}\,a_{\ell j}\,S_{ij}$$

وهذا القانون شبيه بقانون تحويل الكمية الممتدة من الرتبة الثانية:

$$T'_{ij} = a_{ik}\,a_{j\ell}\,T_{k\ell} \qquad (2\text{–}15)$$

ولذلك يمكن أن نكتب:

$$S_{ij} = S_{ji}$$

وعلى هذا يكون السطح الممثل بالمعادلة (2-14) خاصا بالمجسم التربيعى للكمية الممتدة S_{ij}. ومن الخواص المهمة لمثل هذا المجسم امتلاكه لمحاور رئيسية ثلاثة متعامدة فيما بينها. وإذا نسب المجسم إلى تلك المحاور فإن معادلته تصبح:

$$S_1x_1^2 + S_2x_2^2 + S_3x_3^3 = 1 \qquad (2-16)$$

ومثلما يتخذ المجسم أبسط صورة عندما ينسب إلى محاوره الرئيسية فإن أى ممتد متماثل من الرتبة الثانية يمتلك نفس الخاصية.

إذ عندما يتحول المقدار :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$$

إلى محاوره الرئيسية فإنه يصبح:

$$\begin{bmatrix} S_1 & O & O \\ O & S_2 & O \\ O & O & S_3 \end{bmatrix}$$

وذلك من المعادلة (2-10)

والكميات S_1، S_2، S_3 هى المركبات الرئيسية للمتد $[S_{ij}]$ أو للخاصية التى يمثلها.

٢-٢ علاقة الخواص الفيزيائية بالتماثل البلورى

درسنا فى الأبواب السابقة بعض اعتبارات التماثل البلورى، وكيف أن عناصر التماثل هى التى تحكم تقسيم البلورات إلى طوائف وفئات. على أن الخواص الفيزيائية تتمتع هى الأخرى بنوع من «التماثل» ومن المفيد أن نعلم العلاقة بين تماثل البلورة وتماثل خواصها الفيزيائية، وقد طرح العالم نيمان هذه المسألة وتوصل إلى مبدأ مهم، سمى باسمه وأصبح فى ما بعد حجر الأساس فى مجال فيزياء البلورات.

وينص هذا المبدأ فى إحدى صيغه على أن:

«لا بد وأن تحتوى عناصر تماثل أية خاصية فيزيائية على عناصر التماثل الخاصة بالمجموعة النقطية للبلورة».

وكما نعلم فإن المجموعة النقطية لبلورة ما هى مجموعة عناصر التماثل الماكروسكوبية التى يتمتع بها التركيب البلورى وهى أساس تقسيم البلورات إلى اثنين وثلاثين قسما. ويجب التأكيد هنا على أن مبدأ نيمان لا يقتضى أن تكون عناصر تماثل الخاصية الفيزيائية هى نفس عناصر تماثل البلورة، وإنما يؤكد على أن عناصر تماثل الخاصية يجب أن تشمل عناصر تماثل المجموعة النقطية. أى أن الخواص الفيزيائية تمتلك دائما تماثلا أكبر مما هو لدى المجموعة النقطية. وكمثال على ذلك نجد أن البلورات المكعبية أيزوتروبية بصريا؛ ولهذا كان على الخاصية البصرية أن تكون أيزوتروبية تماما بحيث تحتوى على عناصر تماثل جميع المجموعات النقطية المكعبية. والخواص البصرية لبلورة من المجموعة 3m الثلاثية (مثل بلورة التورمالين)، يمثلها مجسم قطع ناقص دورانى حول المحور الثلاثى الرئيسى، والذى هو المحور البصرى؛ ولهذا المجسم محور ثلاثى رأسى تتقاطع عنده ثلاثة مستويات رأسية، وهى كل عناصر تماثل المجموعة النقطية 3m كما يتطلب مبدأ نيمان. إلا أن المجسم يحتوى بالإضافة إلى ذلك مركز تماثل وعناصر تماثل أخرى ليست ضمن عناصر المجموعة البلورية النقطية.

وقد يحتاج مفهوم تماثل الخاصية الفيزيائية منا مزيدا من التوضيح. الخاصية الفيزيائية تعنى علاقة بين كميات فيزيائية معينة قابلة للقياس، فمرونة بلورة ما - مثلا- هى علاقة بين إجهاد متجانس خارجى وانفعال متجانس من جانب البلورة.

وإذا أردنا أن نعرف ما إذا كانت خاصية ما تمتلك عنصر تماثل معين أم لا، فإننا نقوم بقياس تلك الخاصية بالنسبة لمحاور ثابتة أولا، ثم نقوم بالتأثير بعنصر التماثل على جسم البلورة ونعيد القياس مرة أخرى وفى نفس الاتجاهات بالنسبة للمحاور الثابتة، فإذا لم يحدث تغير فى الكميات المقاسة، جاز لنا أن نعتبر أن هذه الخاصية -فى هذه البلورة- تمتلك عنصر التماثل هذا.

وقد ثبت أن الخواص التى تصفها كمية ممتدة من الرتبة الثانية ذات مركز تماثل -أو أنها مركزية التماثل- ولتوضيح هذا، هب أن لدينا المعادلة $p_i = T_{ij}q_j$، وأننا قمنا بعكس اتجاهى **p**، **q**. ومعنى هذا أن تتغير إشارات كل المركبات p_i، q_i بحيث تظل المعادلة السابقة صحيحة لجميع قيم T_{ij} كما سبق، وتظل قيمة الخاصية T_{ij} ثابتة.

٢-٢-١ الكميات الممتدة المتماثلة ومتضادة التماثل

Symmerical and antisymmetrical quantities

يقال أن كمية ممتدة ما $[T_{ij}]$ متماثلة إذا كان:

$$T_{ij} = T_{ji}$$

والممتد :

$$\begin{bmatrix} 5 & 2 & -3 \\ 2 & 8 & 4 \\ -3 & 4 & 12 \end{bmatrix}$$

هو ممتد متماثل.

أما الممتد $[T_{ij}]$ فيكون متضاد التماثل إذا كان:

$$T_{ij} = -T_{ji}$$

ويقتضى ذلك أن:

$$T_{11} = T_{22} = T_{33} = 0$$

والممتد :

$$\begin{bmatrix} 0 & -\gamma & \beta \\ \gamma & 0 & -\alpha \\ -\beta & \alpha & 0 \end{bmatrix}$$

هو ممتد متضاد التماثل.

وتلخيصا لما سبق فإن الخاصية الفيزيائية قد يكون لها تماثل ذاتى وهو التماثل الذى يتجلى مهما كانت البلورة تمتلك من عناصر التماثل أو تفتقر إليها. ونعود فنذكر بأنه طبقا لمبدأ نيمان: «تمتلك الخاصية من عناصر التماثل أكثر مما لدى البلورة».

٢-٢-٢ أثر التماثل البلورى على الخواص التى يمثلها ممتد من الرتبة الثانية

تعتبر المبادئ التى نوقشت صالحة للتطبيق على جميع الخواص الفيزيائية للبلورات، ونتناول فيما يلى الخواص التى يمثلها ممتد من الرتبة الثانية. والذى يمتلك ست مركبات مستقلة إذا كان متماثلا ومنسوبا إلى محاور اختيارية. وإذا كانت البلورة ذات تماثل ما، فإن عدد المركبات المستقلة ينخفض.

ويؤدى اللجوء إلى استخدام المجسم الذى يمثل الخاصية إلى توضيح هذه النقطة. والمجسم الذى تحتوى معادلته على عدد من المعاملات المستقلة التى تناظر عدد المركبات المستقلة فى الممتد من الرتبة الثانية له سطح يمثل الخاصية بشكل كامل. بل يكون تماثل السطح مطابقا لتماثل الخاصية تماما. ويلخص الجدول (٢-٣) تأثير تماثل البلورة على الخواص التى يمثلها ممتد من الرتبة الثانية.

٢-٣ الخواص الميكانيكية للبلورات

تتجلى الخواص الميكانيكية للبلورات عندما تتعرض لقوى شد أو ضغط مؤثرة على أحد أوجه البلورة. ولا بد من تحديد اتجاه القوة ومساحة السطح الواقع تحت تأثير تلك القوة، ومن هنا اصطلح على التعامل مع ما يسمى الإجهاد. ولكى نبسط هذا المفهوم دعنا نتخيل عنصرا حجميا داخل بلورة تتعرض للإجهاد وليكن هذا العنصر على شكل مكعب طول ضلعه الوحدة (الشكل (٢-٥)) بحيث تكون حواف المكعب موازية لمحاور الإحداثيات Ox_1، Ox_2، Ox_3. ويمكننا بهذا تحليل القوى المؤثرة عبر كل وجه من أوجه العنصر الحجمى إلى ثلاث مركبات. ولتكن مركبة القوة المؤثرة فى اتجاه Ox_i عموديا على

x_3, σ_{33}, σ_{23}, σ_{13}, σ_{32}, σ_{31}, σ_{22}, x_2, σ_{12}, σ_{21}, σ_{11}, x_1

شكل (٢-٥)
القوى المؤثرة على أوجه مكعب الوحدة داخل جسم تحت إجهاد متجانس

جدول (٢-٣)

التصنيف حسب الخواص البصرية	النظام البلورى	التماثل المميز	طبيعة المجسم الذى يمثل الخاصية واتجاهه	عدد المعاملات المستقلة	شكل الممتد
ايزوتروبى Isotropic	مكعبى	اربعة محاور ثلاثية الطية	كرة	١	$\begin{bmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$
أحادى المحور Uniaxial	رباعى سداسى ثلاثى	محور واحد رباعى الطية محور واحد سداسى الطية محور واحد ثلاثى الطية	مجسم دورانى حول محور التماثل الاساسى وهو x_3 (او z)	٢	$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_1 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$
ثنائى المحور Biaxial	المعينى المستقيم	ثلاثة محاور ثنائية الطية ومتعامدة . ولا توجد محاور ذات رتبة اعلى من ذلك	مجسم عام محاوره $x_3 ، x_2 ، x_1$ موازية للمحاور ثنائية الطية (x, y, z)	٣	$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$
ثنائى المحور Biaxial	احادى الميل	محور واحد ثنائى الطية	مجسم عام ذو محور واحد (x_2) مواز للمحور ثنائى الطية (y)	٤	$\begin{bmatrix} S_{11} & 0 & S_{31} \\ 0 & S_{22} & 0 \\ S_{31} & 0 & S_{33} \end{bmatrix}$
ثنائى المحور Biaxial	ثلاثى الميل	مركز للتماثل او بدون مركز للتماثل	مجسم عام ولا توجد علاقة ثابتة مع المحاور البلورية	٦	$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$

الوجه المتعامد مع المحور Ox_j هى T_{ij}، أى أن القوة المؤثرة باتجاه Ox_1 على الوجه المتعامد مع Ox_2 ستكون T_{12}. وإذا افترضنا أن الإجهاد متجانس، تكون القوى المؤثرة على المكعب عبر الأوجه الثلاثة المقابلة مساوية ومضادة للقوى المبينة فى الشكل السابق. وتسمى المركبات T_{11}، T_{22}، T_{33} للإجهاد المركبات المتعامدة، أما الإجهادات T_{12}، T_{21}، T_{23}.. إلخ فتسمى المركبات القصِّية. وتشكل مجموعة المركبات جميعها T_{ij} كمية ممتدة من الرتبة الثانية. وتتخذ المركبة المتعامدة إشارة موجبة إذا كان الإجهاد من نوع الشد، أما الإشارة السالبة فتمثل إجهاد ضغط. وعند الاتزان فإن $T_{23}=T_{32}$ و $T_{31}=T_{13}$ و $T_{12}=T_{21}$ أى $T_{ij}=T_{ji}$ حتى يتحقق شرط عدم دوران الجسم تحت تأثير الإجهاد. والإجهاد بهذه الصفات يمثل ممتدا من الرتبة الثانية كما أنه يكون متماثلا ($T_{ij}=T_{ji}$).

وهناك حالات خاصة للإجهاد:

(١) الإجهاد أحادى المحور T

$$\begin{bmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

وهو يحدث عند تعليق ثقل من طرف قضيب أو سلك رأسى طويل ويكون الطرف الآخر مثبتا.

(٢) الإجهاد ثنائى المحور :

$$\begin{bmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

وهو الإجهاد الواقع على صفيحة رقيقة تتعرض حوافها لقوى وازدواجات.

(٣) إجهاد ثلاثى المحور: وهو المرادف لمنظومة الإجهادات الأكثر عمومية حيث تكون الإجهادات الرئيسية الثلاثة غير صفرية.

$$\begin{bmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{bmatrix}$$

(٤) الضغط الهيدروستاتيكى : p

$$\begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix}$$

أو $-p\,\delta_{ij}$ حيث :

$$\delta_{ij} \quad \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

(٥) إجهاد قصى صرف وهو حالة خاصة من الإجهاد ثنائى المحور.

$$\begin{bmatrix} -\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

من المهم الآن أن نشير إلى الفرق بين الكمية الممتدة للإجهاد وجميع الكميات الممتدة التى تصف خواص البلورات، حيث ترتبط الأخيرة ارتباطا وثيقا بتماثل البلورة، ولهذا تسمى كميات ممتدة «مادية» Material Tensor فى حين تأخذ الكمية الممتدة للإجهاد، وكذا الكمية الممتدة للانفعال (نتناولها لاحقا) أى اتجاه داخل البلورة مثلما يحدث داخل أى جسم غير بلورى (أو أيزوتروبى) كالزجاج، كما أنها تحدث فى الأجسام البلورية اللاأيزوتروبية، وهى لهذا لا تمثل خاصية فيزيائية وإنما تشبه «القوة» المؤثرة على البلورة كالمجال الكهربائى الذى يمكن تطبيقه فى أى اتجاه اختيارى داخل البلورة؛ ولذلك يطلق على هذه الكميات كميات ممتدة «مجالية» Field Tensor.

٢-٣-١ الانفعال Strain

يعرّف الانفعال بأنه النسبة بين التغير الحادث فى أبعاد الجسم والأبعاد الأصلية له إذا تعرض لإجهاد ما. ويتم تمثيل الانفعال بكمية ممتدة (ممتد) متماثلة على الصورة التالية:

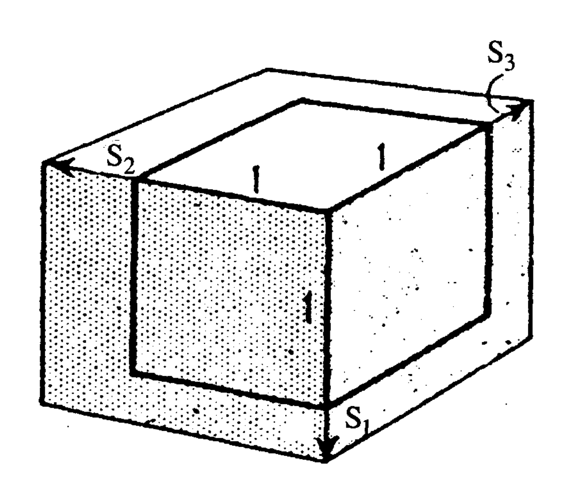
$$\left[S_{ij}\right] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$$

والمركبات القطرية S_{ii} هى التى تمثل الشد أو «انفعال الشد» أما باقى المركبات فهى تمثل «الانفعال القصىّ».

وكالعادة، يمكن تمثيل مركبات الانفعال بحيث تنسب إلى المحاور الرئيسية، وعندئذ تختفى المركبات القصية وتبقى المركبات القطرية:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$$

ويتضح من الشكل (٢-٦) المعنى الهندسى للانفعالات المتعامدة S_1، S_2، S_3، حيث يمثل مكعب الوحدة الذى تكون حوافه موازية للمحاور الرئيسية. وعندما يحدث الانفعال تظل الحواف متعامدة بينما تتغير أطوالها لتصبح $(1+S_1)$، $(1+S_2)$، $(1+S_3)$. وهنا ينبغى التأكيد على أن المحاور الرئيسية تكون متعامدة مع بعضها البعض وتظل متعامدة بعد حدوث الانفعال. ويعطى التغير فى حجم هذا المكعب وسنرمز له بالرمز Δ بالعلاقة الآتية:



شكل (٢-٦)
الانفعالات الحادثة لمكعب الوحدة فى اتجاهات المحاور المتعامدة

$$\Delta = (1+S_1)(1+S_2)(1+S_3) - 1 \cong S_1 + S_2 + S_3$$

وقد تم تقريب العلاقة نظرا لأن قيم الانفعالات ضئيلة.

ونؤكد مرة أخرى أن انفعال بلورة ما، ليس من خواصها وإنما هو استجابة لمؤثر ما. وقد يكون هذا المؤثر إجهادا (ظاهرة المرونة) أو مجالا كهربائيا (ظاهرة البيزوكهربية).. إلخ، وممتد الانفعال -مثل ممتد الإجهاد- غير مرتبط بتماثل البلورة.

وقد يحدث الانفعال نتيجة تغير درجة الحرارة (ظاهرة التمدد الحرارى) وعندئذ يكون المؤثر كمية قياسية لا اتجاه لها، أما الانفعال فلا بد أن ينسجم فى هذه الحالة- مع تماثل البلورة.

٢-٣-٢ التمدد الحرارى Thermal Expansion

إذا تعرضت بلورة ما إلى تغير فى درجة الحرارة مقداره ΔT فإن التشوه الحادث يوصف من خلال ممتد الانفعال $[S_{ij}]$ ويتلخص الموقف بالمعادلة:

$$S_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$$

حيث α_{ij} ثوابت تمثل معاملات التمدد الحرارى، ولما كانت $[S_{ij}]$ كمية ممتدة فإن $[\alpha_{ij}]$ هى الأخرى كمية ممتدة ولها نفس تماثل $[S_{ij}]$ تماما. وعندما نعبر عنها منسوبة إلى المحاور الرئيسية فإن:

$$S_1 = \alpha_1 \Delta T \quad , \quad S_2 = \alpha_2 \Delta T \quad , \quad S_3 = \alpha_3 \Delta T$$

حيث α_1، α_2، α_3، هى معاملات التمدد الرئيسية.

وعلى هذا، إذا رسمنا كرة داخل بلورة ما، فإنها تصبح بعد التمدد مجسم قطع ناقص يمثل مجسم الانفعال، وتتناسب محاوره مع $(1+\alpha_1\Delta T)$، $(1+\alpha_2\Delta T)$، $(1+\alpha_3\Delta T)$، أما معامل التمدد الحجمى فهو مجموع معاملات

التمدد $(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)$ أو هو بشكل عام α_{ij} وهى كميـة لا متغيـرة (ثابتة). ويبين الجدول (٢-٤) معاملات التمدد الحرارى لبعض البلورات.

الجدول (٢-٤)
معاملات التمدد الحرارى الرئيسية لبعض البلورات
الوحدة = $10^{-6}(^{\circ}C)^{-1}$

<table>
<tr><th>البلورة</th><th>النظام البلورى</th><th>درجة الحرارة</th><th>α_1</th><th>α_2</th><th>α_3</th></tr>
<tr><td>الجبس</td><td>احادى الميل</td><td>40°C</td><td>1.6</td><td>42</td><td>29</td></tr>
<tr><td>اراجونيت</td><td>معينى مستقيم</td><td>40°C</td><td>35</td><td>17</td><td>10</td></tr>
<tr><td rowspan="3">الزنك</td><td rowspan="3">سداسى</td><td>60k</td><td colspan="2">-2</td><td>55</td></tr>
<tr><td>150k</td><td colspan="2">8</td><td>65</td></tr>
<tr><td>300k</td><td colspan="2">13</td><td>64</td></tr>
<tr><td>الكوارتز</td><td>ثلاثى</td><td>درجة حرارة الغرفة</td><td colspan="2">13</td><td>8</td></tr>
<tr><td>الكالسيت</td><td>ثلاثى</td><td>40°C</td><td colspan="2">-5.6</td><td>25</td></tr>
<tr><td>الروتيل</td><td>رباعى</td><td>40°C</td><td colspan="2">7.1</td><td>9.2</td></tr>
<tr><td>النحاس</td><td>مكعبى</td><td>درجة حرارة الغرفة</td><td colspan="3">16</td></tr>
<tr><td>الألماس</td><td>مكعبى</td><td>درجة حرارة الغرفة</td><td colspan="3">0.89</td></tr>
<tr><td>كلوريد الصوديوم</td><td>مكعبى</td><td>درجة حرارة الغرفة</td><td colspan="3">40</td></tr>
</table>

٢-٣-٣ القابلية البارامغناطيسية والديامغناطيسية

Paramagnetic and Diamagnetic Susceptibility

من الخواص التى يمكن تمثيلها بكميات ممتدة من الرتبة الثانية خاصيتا القابلية المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية والقابلية المغناطيسية للمواد الديامغناطيسية. ومن المقادير الفيزيائية المتعارف عليها:

H شدة المجال المغناطيسى.

I شدة التمغنط (المغنطة)، وهى العزم المغناطيسى لوحدة الحجوم من البلورة.

B الحث المغناطيسى أو كثافة التدفق.

وترتبط هذه المتجهات الثلاثة بعلاقة هى:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{I} \qquad (2\text{-}17)$$

حيث μ_0 مقدار ثابت يسمى إنفاذية الفراغ وقيمته $\frac{4\pi}{10^7}$ فى نظام MKS للوحدات.

وتتناسب شدة التمغنط طرديا مع شدة المجال فى الكثير من المواد الأيزوتروبية، ما لم تكن شدة المجال كبيرة جدا.

$$\mathbf{I} = \mu_0 \chi \; \mathbf{H} \qquad (2\text{-}18)$$

حيث χ هى القابلية المغناطيسية، وهى بلا وحدات، وإن أطلق عليها أحيانا القابلية المغناطيسية الحجمية، إذا ارتبطت **I** بوحدة الحجوم وقد تكون χ موجبة الإشارة كما فى حالة المواد البارامغناطيسية أو سالبة فى حالة المواد الديامغناطيسية. كما قد يطلق على القيم العددية للقابلية أسماء مختلفة مثل: القابلية النوعية، أو قابلية وحدة الكتل، أو القابلية الذرية أو الجزيئية $\left(A\frac{\chi}{\rho}\right)$ حيث ρ هى كثافة المادة، A الكتلة الذرية أو الجزيئية (الوزن الذرى أو الجزيئى). وإذا دمجنا المعادلتين (2-17) و(2-18) فإن:

$$\mathbf{B} = (1+\chi)\, \mu_0 \,\mathbf{H} = \mu \,\mathbf{H} \qquad (2\text{-}19)$$

حيث:

$$\mu = (1+\chi)\; \mu_0 \qquad (2\text{-}20)$$

والمقدار μ هو إنفاذية المادة. كما يمكن تعريف المقدار:

$$M = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi$$

وهو ما يعرف بالإنفاذية النسبية للمادة.

ولا تكون **I** موازية للمجال **H** بشكل عام فى البلورات ولهذا تستبدل بالمعادلة (2-18) المعادلة الآتية:

$$I_i = \mu_0 \chi_{ij} H_j \qquad (2\text{-}21)$$

حيث χ_{ij} هى مركبات (عناصر) الكمية الممتدة للقابلية المغناطيسية.

وبغض النظر عما إذا كان **H** ، **I** متوازيين أم لا، فإننا نستطيع كتابة المعادلة (3-17) كما يلى:

$$B_i = \mu_0 H_i + I_i \qquad (2\text{–}22)$$

$$B_i = \mu_0 \left(H_i + \chi_{ij} H_j\right)$$

$$= \mu_0 \left(\delta_{ij} + \chi_{ij}\right) H_j$$

(وتكون $\delta_{ij} = 0$ عندما $i \neq j$ ، $\delta_{ij} = 1$ عندما $i = j$)

وعلى هذا فإن :

$$B_i = \mu_{ij} H_j \qquad (2\text{–}23)$$

و

$$\mu_{ij} = \mu_0 \left(\delta_{ij} + \chi_{ij}\right) \qquad (2\text{–}24)$$

وتصبح μ_{ij} كمية ممتدة من الرتبة الثانية.

وهذه المعادلة هى التى تناظر المعادلة (2-20) ولكن فى حالة البلورات ويمكن كتابتها بالتفصيل على النحو التالى:

$$\begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_0(1+\chi_{11}) & \mu_0\chi_{12} & \mu_0\chi_{13} \\ \mu_0\chi_{21} & \mu_0(1+\chi_{22}) & \mu_0\chi_{23} \\ \mu_0\chi_{31} & \mu_0\chi_{32} & \mu_0(1+\chi_{33}) \end{bmatrix}$$

وممتد الإنفاذية من الرتبة الثانية متماثل، أى أن:

$\mu_{ij} = \mu_{ji}$ وكذلك الممتد $[\chi_{ij}]$.

ولذلك يمكن إسناد كل منهما إلى المحاور الرئيسية. وإذا طبق المجال **H** فى اتجاه أى من المحاور الثلاثة المتعامدة فإن **H , I , B** تكون كلها متوازية مثلما هى الحال فى المواد الأيزوتروبية. ومثال ذلك إذا كان **H** مطبقا باتجاه محور رئيسى Ox_1 فإن:

$$\mathbf{I} = \mu_0\ \chi_1\ \mathbf{H} \qquad , \qquad \mathbf{B} = \mu_1\ \mathbf{H}$$

$$\mu_1 = \mu_0\ (\ 1 + \chi_1\ )$$

وتتحدد قابلية البلورة تماما بمقادير واتجاهات القابليات الثلاث الرئيسية χ_1، χ_2 ، χ_3 وهى تخضع بطبيعة الحال لأية قيود يفرضها تماثل البلورة. (انظر الجدول ٢-٣).

القوة المؤثرة على بلورة فى مجال مغناطيسى غير منتظم:

إذا وجدت بلورة فى مجال مغناطيسى غير منتظم فإنها تكون تحت تأثير قوة تعتمد على الطبيعة المغناطيسية للبلورة وعلى شدة المجال المغناطيسى. وقد أمكن الاستفادة من هذه الظاهرة فى تعيين مقدار وإشارة القابلية المغناطيسية للبلورات؛ ولكى نتناول هذه المسألة بالتفصيل علينا أن نحلل هذه القوة.

هب أن ثنائى قطب مغناطيسى شدته **M** قد وضع فى مجال مغناطيسى غير منتظم ولتكن شدة أحد القطبين (m) وشدة الآخر (-m) وتفصل القطبين مسافة ℓ . ومركبة المجال المغناطيسى (i) المؤثرة على القطب الموجب ستكون أكبر من المركبة (i) المؤثرة على القطب السالب بالمقدار:

$$\frac{\partial H_i}{\partial x_j}\ell_j$$

حيث H_i هى شدة المجال المغناطيسى الناشئ عن مصادر خارج ثنائى القطب. أما مركبة القوة i المؤثرة على ثنائى القطب فهى:

$$F_j = m \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \ell_j = M_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \qquad (2-25)$$

وتظل هذه العلاقة قائمة بغض النظر عما إذا كان ثنائى القطب من النوع الدائم (مغناطيس دائم) أو كان مستحثا من جانب المجال نفسه وإذا وضع حجم صغير υ من مادة بارامغناطيسية أو ديامغناطيسية فى مجال غير منتظم فإن القوة المؤثرة عليه ستكون:

$$F_i = \upsilon I_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \qquad (2-26)$$

$$= \upsilon \mu_0 \chi_{jk} H_k \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \qquad (2-27)$$

(مع إهمال المجال الناشئ عن البلورة نفسها).

وحيث إن $\text{curl}\,\mathbf{H} = 0$ و $\chi_{jk} = \chi_{kj}$ فإن :

$$F_i = \upsilon \mu_0 \chi_{jk} H_k \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \qquad (2-28)$$

$$= \frac{1}{2} \upsilon \mu_0 \chi_{jk} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(H_j H_k\right) \qquad (2-29)$$

افترض الآن ـ كحالة خاصة ـ أن البلورة وضعت فى مجال بحيث يؤثر فى اتجاه مواز لأحد الاتجاهات الرئيسية للقابلية ولكن Ox_1. عندئذ يكون $H_2 = H_3 = 0$، أما مركبات القوة ـ طبقا للمعادلة (2-28) فتكون:

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= \upsilon\, \mu_0\, \chi_1\, H_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_1} \\ F_2 &= \upsilon\, \mu_0\, \chi_1\, H_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_2} \\ F_3 &= \upsilon\, \mu_0\, \chi_1\, H_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_3} \end{aligned}\right\} \qquad (2-30)$$

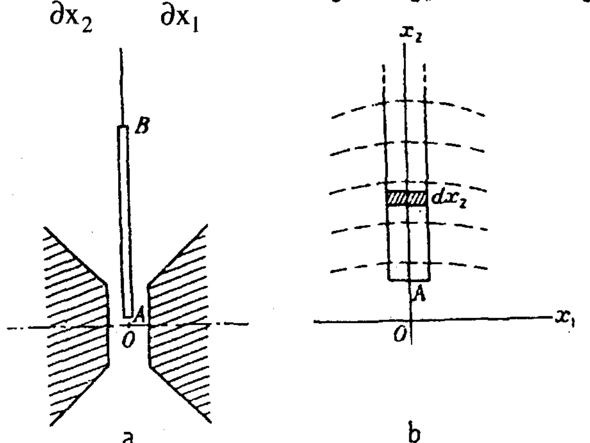
أو

$$F = \frac{1}{2}\, \upsilon\, \mu_0\, \chi \;\text{grad}\left(H^2\right) \qquad (2-31)$$

وتعنى هذه المعادلة أن اتجاه القوة فى هذه الحالة هو اتجاه أعظم تغير فى H^2. وتعتبر هذه النتيجة صحيحة أيضا فى حالة الأجسام الأيزوتروبية.

فإن كانت χ_1 موجبة فى الاتجاه Ox_1 (أى أن المادة بارامغناطيسية) فإن البلورة ستنجذب نحو أقوى جزء من المجال، أما إن كان Ox_1 هو اتجاه ديامغناطيسى فإن البلورة ستميل إلى الحركة نحو أضعف جزء من المجال.

وتستعمل القوة الناشئة فى المجال غير المنتظم ـ كما ذكرنا فى البداية- لقياس القابلية χ حيث يعلق قضيب رفيع من البلورة رأسيا بحيث يكون طرفه السفلى A بالقرب من منتصف المجال بين القطبين المسطحين لمغناطيس كهربائى، بينما يكون طرفه العلوى B خارج الفجوة التى بين الوجهين الشكل (٢-٧أ) وبالنظر إلى الشكل (٢-٧ب) نجد أن x_1 يكون موازيا للمجال المغناطيسى، أما المركبتان الأخريان $H_2 = H_3 = 0$ باتجاه Ox_2، وتكون المشتقتان غير الصفريتين هما $\frac{\partial H_1}{\partial x_2} = \frac{\partial H_2}{\partial x_1}$



شكل (٢-٧)
رسم توضيحى لطريقة قياس القابلية المغناطيسية

وتكون مركبات القوة المؤثرة على كل عنصر حجم صغير $d\upsilon$ من البلورة هى:

$$dF_1 = d\upsilon\, \mu_0\, \chi_{21}\, H_1 \left(\frac{\partial H_2}{\partial x_1}\right)$$

$$dF_2 = d\upsilon\, \mu_0\, \chi_{11}\, H_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_2}\right)$$

$$dF_3 = 0$$

وإذا عبرنا عن عنصر الحجم بالعلاقة:

$d\upsilon = a\, dx_2$ حيث "a" مساحة المقطع المستعرض للقضيب، فإن:

$$F_1 = \mu_0 \int_A^B a\, \chi_{21}\, H_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_2}\right) dx_2$$

$$F_2 = \mu_0 \int_A^B a\, \chi_{11}\, H_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_2}\right) dx_2$$

$$F_3 = 0$$

وبإجراء بعض التبسيط فإن:

$$F_1 = \mu_0 \int_A^B a\, \chi_{21}\, H_1\, dH_1$$

$$= -\frac{1}{2}\mu_0\, a\, \chi_{21}\, H_0^2 \qquad (2\text{–}32)$$

وبالمثل

$$F_2 = -\frac{1}{2}\mu_0\, a\, \chi_{11}\, H_0^2 \qquad (2\text{–}33)$$

حيث H_0 هو المجال عند النقطة A.

وتشير العلامة السالبة فى العلاقة الأخيرة إلى أنه إذا كانت χ_{11} موجبة (مادة بارامغناطيسية) فإن اتجاه مركبة القوة هذه تكون إلى أسفل، ولكى نعين مقدار χ_{11} فإننا نعادل F_2، وذلك بتعليق العينة فى كفة ميزان ونضع فى الكفة الأخرى الأثقال المناسبة التى تتزن مع F_2.

٢-٣-٤ الاستقطاب الكهربائى والخواص العزلية Electric Polarization

هناك تشابه شكلى محض بين الاستقطاب الكهربائى فى البلورات العازلة والتمغنط أو المغنطة فى البلورات البارامغناطيسية، فالعلاقة بين الاستقطاب **P** وشدة المجال الكهربائى **E** فى المواد الأيزوتروبية علاقة تناسب طردى:

$$\mathbf{P} = k_0 \chi \mathbf{E} \qquad (2\text{-}34)$$

بشرط ألا يكون المجال كبيرا، χ هى القابلية الكهربائية والاستقطاب -كما هو معلوم- هو العزم الكهربائى لوحدة الحجوم من البلورة. كما ترتبط الإزاحة الكهربائية **D** بشدة المجال الكهربائى **E** بالعلاقة:

$$\mathbf{D} = k\,\mathbf{E} \qquad (2\text{-}35)$$

حيث $k = k_0(1+\chi)$ هى السماحية وغالبا ما تنسب إلى سماحية الفراغ k_0؛

$$K = \frac{k}{k_0} \qquad (2\text{-}36)$$

وتسمى هذه النسبة السماحية النسبية أو ثابت العزل فإذا انتقلنا إلى المواد اللاأيزوتروبية (أى معظم البلورات) فإن:

$$P_i = k_0\, \chi_{ij}\, E_j \qquad (2\text{-}37)$$

حيث χ_{ij} ممتد من الرتبة الثانية ويسمى ممتد القابلية الكهربائية. كما أن:

$$D_i = k_{ij} E_j \qquad (2\text{-}38)$$

حيث k_{ij} هو ممتد السماحية. والعلاقة بين القابلية والسماحية هى:

$$k_{ij} = k_0 (\delta_{ij} + x_{ij})$$

ويصبح ثابت العزل:

$$K_{ij} = \frac{k_{ij}}{k_0} \qquad (2-39)$$

وقد ثبت من اعتبارات الطاقة أن:

$$k_{ij} = k_{ji}$$

ومن ثم،

$$K_{ij} = K_{ji} \quad \text{و} \quad \chi_{ij} = \chi_{ji}$$

ويمكننا نسبة كل من هذه الكميات إلى المحاور الرئيسية المشتركة لها وعندئذ تصبح العلاقة بين مركباتها الرئيسية هى:

$k_1 = k_0 K_1$ .... إلخ

و $\chi_1 = K_1 - 1$ .... إلخ

وتعتمد مقادير واتجاهات هذه الكميات على تردد المجال الكهربائى المستخدم فى قياسها، كما أنها تخضع لاعتبارات تماثل البلورات كما ورد فى الجدول (٢-٣). ويحتوى الجدول (٢-٥) على قيم ثابت العزل لبعض البلورات.

الجدول (٢-٥)
ثوابت العازل لبعض البلورات

البلورة	النظام البلورى	K_1	K_1	K_2	التردد (هرتز)
الجبس	احادى الميل	9.9	5.1	5.0	3×10^8
اراجونيت	معينى مستقيم	9.8	7.7	6.6	4×10^8
الكوارتز	ثلاثى	4.5		4.6	$50 \rightarrow \times 10^6$
الكالسيت	ثلاثى	8.5		8.0	4×10^8
الروتيل	رباعى	89		173	4×10^8
كلوريد السيزيوم	مكعبى	6.3			2×10^5
كلوريد الصوديوم	مكعبى	5.6			2×10^5

٢-٣-٥ الخاصية البيروكهربية Pyroelectricity

تتمتع بعض البلورات بخاصية تكوّن استقطاب كهربائى بها عندما يحدث تغير فى درجة حرارتها، ومن ناحية أخرى، إذا وجد بالبلورة استقطاب تلقائى فإنه يتغير بتغير درجة حرارتها. وتسمى هذه الظاهرة بالبيروكهربية Pyroelectricity. ونظرا لاحتواء البلورات الحقيقية على شوائب وعيوب تركيبية فإن هذا الاستقطاب يتلاشى بمجرد تكونه.

ويتم رصد هذه الظاهرة عن طريق تسخين البلورة بانتظام وملاحظة التغير فى قيمة الاستقطاب، وقد يتم ذلك بأسلوبين: فإما أن نحتفظ بشكل البلورة وأبعادها ثابتة أثناء التسخين، أو أن يُسمح للبلورة بالتمدد الحرارى فى سهولة. ويختلف مقدار

الظاهرة الكهربية فـى الحالتين. فعندما تكون البلورة مكبلة ـ لا يـتغير حجمـها ـ فإن الظاهرة تسمى البـيروكهربية الأولـية، أما إذا كانت البلورة حرة فـى أن تتمدد- وهذا أيسر من الناحيـة العملية- فإن تأثيرا إضافيـا يحدث وهو ما يطلق عليه البيـروكهربية الثانوية، وعندئذ فإن ما يتم قـياسه هو مجموع التأثيـرين: الأولى والثانوى، والأخير ناشئ عن ظاهرة الكهربية الإجهادية (البيزوكهربية Piezoelectricity).

هب أن تغيـرا طفيفا فى درجـة الحرارة ΔT قد حـدث بشكل منتظم خلال البلورة مما تسبب فى إحداث تغير فى متجه الاستقطاب مقداره ΔP_i بحيث:

$$\Delta P_i = p_i \, \Delta T \qquad (2\text{-}40)$$

حيث p_i هى المعاملات البيروكهربية، وهى مركبات المتجه **p** الذى يعتبر مثالا على خاصية بلورية يصفها متجه.

وطبقا لمبدأ «نيـيمان» فإن **p** لا بد وأن يتواءم مع مـجموعة التمـاثل النقطية للبلورة؛ أى أن الظاهرة البيروكهربيـة لا يمكن أن تظهر فى بلورة لها مركز تماثل ـ مثلا ـ كما أن العزم البيروكـهربى لن يتخذ سوى اتجاه فريد داخل البلورة بحيث لا يتكرر بأى عملية من عمليات التماثل البلورية.

وينحصر ظهور هذه الظاهرة فى بلورات النظم الآتية:

١ ـ **النظام ثلاثـــى الميل:** فى الفـئـــة 1 حـيث لا توجـد أية قـيود على اتجــاه **p**: (p_1, p_2, p_3).

٢ – **النظام أحادى الميل:** حيث يكون x_2 موازيا للمـحور الثنائى سـواء كان دورانيا أو انعكاسيا.

الفئة 2 : حيث يكون **p** موازيا للمحور الثنائى $(0, p, 0)$.

الفئة m: يتخذ **p** أى اتجاه فى المستوى m $(p_1, 0, p_3)$.

٣ – **النظام المعينى القائم:** حيث تكون المحاور x_1، x_2، x_3 موازية للمـحاور البلورية x، y، z على الترتيب:

الفئة mm2: حيث يكون **p** موازيا للمحور الثنائى $(0, 0, p)$.

الفئة 222 : $(0, 0, 0)$ أى أن $p = 0$.

٤ – **النظام الرباعى والثلاثى والسداسى**: حيث يكون x_3 موازيا z الفئات 4، 4m، 3، 3m، 6، 6mm حيث يكون **p** موازيا للمحاور 4 أو3 أو 6: (0,0,p).

الفئات $\bar{4}$، $\bar{4}2m$، 422 ، 32، $\bar{6}$، 6m2، 622: (0,0,0) أى أن **p = 0**.

٥ – **النظام المكعبى**:

الفئات 23، $\bar{4}3m$، 432 : (0, 0 ,0) أى أن **p = 0**

نستخلص من هذا أن هناك عشر فئات تتجلى فيها الظاهرة البيروكهربية وهى:

1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm

وهى الفئات المعروفة باسم الفئات القطبية.

مثال عددى:

تنتمى بلورة التورمالين إلى الفئة الثلاثية 3m وهى من أشهر البلورات البيروكهربية. وتبلغ قيمة p عند درجة حرارة الغرفة p = 1.2 cgs esu لكل درجة، وهذا المقدار هو مجموع التأثيرين الأولى والثانوى. أما بوحدات mks فالمقدار هو:

$$p = 1.2\left(\frac{1}{3}\times 10^{-5}\right) = 4.0\times 10^{-6}\ \text{Coul.m}^{-2}(^\circ\text{C})^{-1}$$

وسنحسب شدة المجال الكهربائى الذى يحدث نفس الاستقطاب الناشئ عن ارتفاع درجة الحرارة بمقدار درجةواحدة.

مما سبق نجد أن الاستقطاب هو :

$$P = 4.0\times 10^{-6}\ \text{Coul.m}^{-2}$$

باتجاه المحور الثلاثى. فإذا كان ثابت العازل الرئيسى للتورمالين باتجاه المحور البلورى الثلاثى هو $K_3 = 7.1$ فإن السماحية χ_3:

$$\chi_3 = K_3 - 1 = 6.1$$

ومن ثم يكون المجال المطلوب فى اتجاه يوازى x_3 داخل البلورة هو :

$$E_3 = \frac{P}{k_0 x_3} = \frac{4.0 \times 10^{-6}}{8.85 \times 10^{-12} \times 6.1}$$

$$= 7.4 \times 10^4 \ \text{volt/m}$$

$$= 740 \qquad \text{volt/cm}$$

وهناك مـجمـوعة أخـرى من البلورات تسـمى بلورات فروكـهربيـة، وهى بلورات بيروكهربية إلا أنها تتميز بإمكان عـكس الاستقطاب فيها عند تطبيق مجال كهربـائى مناسب. وتخرج دراسة البلورات الفروكـهربية وخواصـها عن إطار هذا الباب.

٢-٣-٦ الخاصية البيزوكهربية (الكهربية الإجهادية) Piezoelectricity

عندما تتعرض بعض البلورات لإجهاد ميكانيكى ما، فإن عزما كهربيا يتكون بها، بحيث يتناسب مقداره مع الإجهاد، وقد سمى هذا التأثير بظاهرة البيزوكهربية المباشـرة؛ فإذا طبق إجهاد شـد ـ مثلا ـ باتجـاه أحد المحاوز ثنائيـة الطية فى بلورة كوارتز (من الفئة32)، فإن مقدار العزم الكهربائـى لوحدة الحجوم أو الاستقطاب هو:

$$P = d \ T \qquad (2\text{-}41)$$

حيث d - هو معامل البيزوكهربية، و T هو إجهاد الشد.

وكما هو واضح فإن تغير الإجهـاد من شد إلى ضغط يؤدى إلى تغير إشارة الاستقطاب .

لقد رأينا أن الإجهاد الميكانيـكى يتمثل بكمية ممتدة من الرتبة الثـانية، تحتوى على تسع مركبات؛ وأن الاستقطاب يتـمثل بمتجه ذى ثلاث مركبات؛ وعلى ذلك فإن المعـادلة (2-41) يمكن كـتابتهـا بالنسبـة للبلورات اللاأيزوتروبية علـى النحو التالى:

$$P_1 = d_{111} T_{11} + d_{112} T_{12} + d_{113} T_{13} + $$
$$+ d_{121} T_{21} + d_{122} T_{22} + d_{123} T_{23} +$$
$$+ d_{131} T_{31} + d_{132} T_{32} + d_{133} T_{33} \qquad (2\text{-}42)$$

حيث d_{ijk} هى معاملات البيزوكهربية. ويمكننا كتابة معادلتى P_2 و P_3 بنفس الطريقة وعند دمج المعادلات الثلاثة معا نجد أن:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} \qquad (2\text{-}43)$$

حيث تتراوح i, j, k من 1 إلى 3.

يلاحظ أن المعاملات d_{ijk} يمثلها ممتد من الرتبة الثالثة.

إذا افترضنا ـ مثلا ـ أن إجهاد شد أحادى المحور T_{11} قد طبق على بلورة بيزوكهربية، فتكون النتيجة تكوّن استقطاب يعطى بالعلاقات:

$$P_1 = d_{111} T_{11} \quad , P_2 = d_{211} T_{11} \quad , P_3 = d_{311} T_{11}$$

فإذا استطعنا قياس P_1 ، P_2 ، P_3 لأمكن تعيين d_{111} ، d_{211} ، d_{311}.

تحتوى الكميات الممتدة من الرتبة الثالثة على ثمانى عشرة مركبة. إذا اعتبرنا أن ممتد الإجهاد متماثل؛ وقانون تحويلها من مجموعة محاور إلى مجموعة أخرى هو:

$$d'_{ijk} = a_{il} a_{jm} a_{kn} d_{lmn} \qquad (2\text{-}44)$$

وأحيانا نلجأ إلى استبدال الأرقام الثلاثة التى تلحق بالمعاملات بأسلوب المصفوفات على النحو التالى:

أسلوب المتد	11	22	33	13 ,32	13, 31	21 , 12
أسلوب المصفوفة	1	2	3	4	5	6

وعندئذ يصبح ممتد الإجهاد على الصورة التالية:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{31} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{bmatrix}$$

أما ممتد المعاملات البيزوكهربية فيكتب هكذا:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

٢-٣-٧ الظاهرة البيزوكهربية العكسية

عند تطبيق مجال كهربائى على بلورة بيزوكهربية فإن أبعادها تتغير تغيرا طفيفا فيما يسمى بالظاهرة البيزوكهربية العكسية. وقد ثبت أن هناك علاقة خطية بين المجال الكهربائى E_i ومركبات ممتد الانفعال S_{ij} . . ومن المثير أن المعاملات التى تربط بين المجال والانفعال فى هذا الأثر هى نفس المعاملات البيزوكهربية التى مرت بنا فى الظاهرة المباشرة ولكى تتذكر، فإن الأثر المباشر يوصف بالعلاقة:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}$$

أما الأثر العكسى فيبدو على الصورة:

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i$$

وقد نجمع الأثرين فى معادلة واحدة هكذا:

		S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
↓	↱	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
E_1	p_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
E_2	p_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
E_3	p_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

أى أن لدينا 18 معاملا منها 15 معاملا مستقلا نظرا للتماثل $d_{ijk} = d_{ikj}$.
وكما يقلص تماثل الخاصية من عـدد المعاملات المستقلة فإن تماثل البلورة يؤدى إلى تقليص آخـر لعدد المعامـلات المسـتقلة. ومن أهم نتائج هذا أن البلورات الـتى لها مركز تماثل لا تتجلى فـيها ظاهرة البيزوكهربية. ولنأخذ مـثالا على هذه العمليات من بلورة الكوارتز يمـينى اليد حيث يؤثر تماثل البلورة فـيختـصر ممتد المعـاملات البيزوكهربية ليصبح:

$$\begin{pmatrix} -2.3 & 2.3 & 0 & -0.67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.67 & 4.6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \text{ MKS units}$$

مثال عددى

هب أن إجهـاد ضغط مـقداره $1\ kg/cm^2$ (أو $9.81 \times 10^4\ \frac{N}{m^2}$) قد طبق باتجاه المحور الثنائى لبلورة كوارتز يمينية اليد، فيكون الاستقطاب الناتج هو:

$$P_1 = d_{11}\, T_1(-2.3 \times 10^{-12}) \times (-9.81 \times 10^4)$$

$$= 2.3 \times 10^{-7}\ \text{Coul m}^{-2}$$

أمـا إذا طبق على نفس البلورة مـجال كـهـربائى مقـداره $100V/cm$ (أو $10^4 V/m$) باتجاه المحور الثنائى x_1 فإن الانفعال الناشئ بامتداد هذا المحور سيكون انكماشيا ويعطى بالعلاقة:

$$S_1 = d_{11}\, E_1 = -2.3 \times 10^{-12} \times 10^4 = -2.3 \times 10^{-8}$$

أى أن هذا المجال سينشئ استطالة بامتداد x_2 وقصا حول x_1:

$$S_2 = d_{12}\, E_1 = -d_{11}\, E_1 = 2.3 \times 10^{-8}$$

$$S_4 = d^{14}\, E_1 = -0.67 \times 10^{-8}$$

٢-٣-٨ الخواص البصرية للبلورات

يختلف سلوك البلورات عند مرور الضوء من خلالها تبعا لتماثلها. ومن أهم الظواهر المرتبطة بهذا السلوك ظاهرة الانكسار المزدوج Birefringence. وقد يكون هذا الانكسار المزدوج طبيعيا نتيجة كون البلورة لاأيزوتروبية بطبعها، أو اصطناعيا نتيجة تطبيق مجال خارجى على البلورة. فالمجال الكهربائى يؤدى إلى الظاهرة الكهروبصرية، أما المجال المغناطيسى فيؤدى إلى حدوث ظاهرة فاراداى.

وتتمتع بعض البلورات بخواص بصرية أخرى كالنشاط البصرى، حيث تقوم البلورة بإدارة مستوى استقطاب الضوء المار خلالها.

وقد اعتبر المجسم الممثل لغير معاملات الانكسار مع الاتجاهات أساسا لتصنيف البلورات من حيث خواصها البصرية كما يلى:

أ- الأجسام الأيزوتروبية - موحدة الخواص

تتحدد الخواص العزلية فى الأجسام الأيزوتروبية عند الترددات العالية بالعلاقات:

$$\mathbf{D} = k \ \mathbf{E} \quad \text{أو} \quad \mathbf{D} = k_0 K \mathbf{E} \qquad (2\text{-}45)$$

حيث k سماحية الجسم و k_0 سماحية الفراغ، K هو ثابت العازل، وإذا اعتبرنا أن الإنفاذية المغناطيسية النسبية تساوى الوحدة فإن معادلات ماكسويل تؤول إلى أن سرعة انتشار الموجات الكهرومغناطيسية خلال الوسط هى:

$$\upsilon = c/\sqrt{K} \qquad (2\text{–}46)$$

حيث c هى سرعة تلك الموجات فى الفراغ، أما معامل الانكسار n فهو:

$$n = \sqrt{K} \qquad (2\text{–}47)$$

ب- الأجسام اللاأيزوتروبية - غير موحدة الخواص

إذا رجعنا إلى المعادلتين (2-37)، (2-38) فإننا ندرك على الفور أن العلاقة (3-45) يجب أن تستبدل بها العلاقة الآتية فى حالة الأجسام اللاأيزوتروبية:

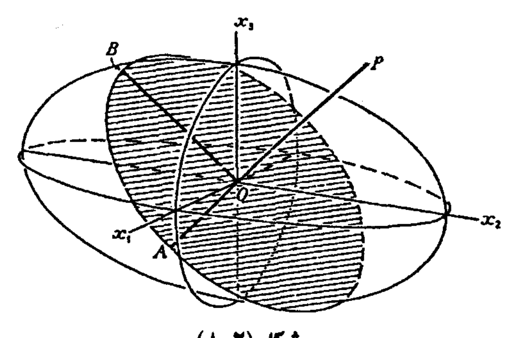
$$D_i = k_0 K_{ij} E_i \qquad \text{أو} \qquad D_i = k_{ij} E_j \qquad (2\text{-}48)$$

ونعلم من مقرر البصريات الفيزيائية أن موجات الضوء تنقسم داخل البلورة اللاأيزوتربية إلى نوعين من الموجات ولكل منها سرعة خاصة به، كما أن كلا النوعين مستقطبا استوائيا. وتسمى النسبة $n = c/\upsilon$ لكل موجة معامل إنكسار تلك الموجة. ويمكن تمثيل معاملات إنكسار الموجتين والعمود الموجى المشترك لهما بمجسم قطع ناقص. ولو كانت المحاور X_1 ، X_2 ، X_3 هى المحاور الرئيسية لممتد ثابت العازل (أو السماحية) فإن معادلة المجسم تكون:

$$\frac{x_1}{n_1^2} + \frac{x_2}{n_2^2} + \frac{x_3}{n_3^2} = 1 \qquad (2\text{–}49)$$

حيث $n_1 = \sqrt{K_1}$ ، $n_2 = \sqrt{K_2}$ ، $n_3 = \sqrt{K_3}$ ، والمقادير K_1، K_2، K_3 هى ثوابت العازل الرئيسية.

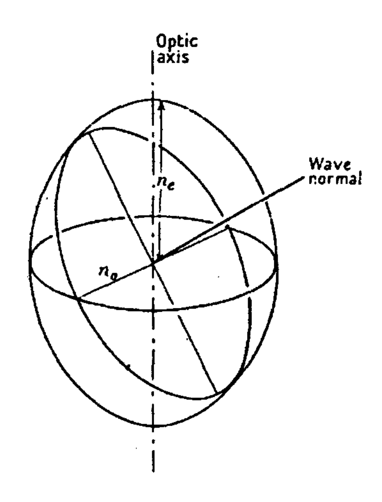
ويبين الشكل (٢-٨) المجسم المذكور أعلاه والذى يتمتع بالخاصية الآتية:



شكل (٢-٨)
مجسم معاملات الانكسار الذى يعطى قيم معاملى الانكسار واتجاهات تذبذب D للموجتين المستقطبتين استوائيا

هب أننا رسمنا خطا مستقيما OP يمر بنقطة الأصل وفى أى اتجاه، ثم لنتخيل مقطعا مركزيا متعامدا مع ذلك الخط. ولا بد أن يكون هذا المقطع قطعا ناقصا. تنتشر جبهتان موجيتان عموديا على OP خلال البلورة، ويكون معاملا انكسارهما مساويين لأنصاف محاور ذلك القطع الناقص وهما OA وOB. أما متجه الإزاحة الكهربائية **D** فيتذبذب فى الموجة المستقطبة استوائيا والتى معامل انكسارها OA بحيث يكون موازيا للخط OA.

وبالمثل يتــذبذب متــجه الإزاحة فى الموجــة التى معامل انكسارها يساوى OB بحيث يكون موازيا للخط OB. وتسمى n_1 ، n_2 ، n_3 معــاملات الانكسار الرئيسية، جــدير بالملاحظة أن معاملات الانكسار نفســها ليست كميــات ممتدة على الرغم من أن تغيرها مع الاتجاهات يتــحدد كما رأينا من ثابت العزل، الذى هو كمية ممتدة.



شكل (٢-٩)
مجسم معاملات الانكسار
لبلورة احادية المحور (موجبة)

ولا بد أن يــنعــكس تماثــل البــلورة عــلى مجسم مــعاملات الانكسار حــيث يكون المجسم الخاص ببلورة مكعبية على هيئة كرة. وبديهى أن كل مــقــاطع الكرة المركــزية هى دوائر ولذلك لا تظهر مثل هذه البلورات انكسارا مزدوجا.

أما فى حــالة البلورات السداسية والرباعــية والثلاثية فــإن المجسم لا بد وأن يتخذ شكل مــجسم قطع ناقص Ellipsoid دورانى حول مــحور التمــاثل الرئيسى (الشكل ٢-٩)؛ فإذا كان هذا المحور هو x_3 فإن المعادلة تصبح:

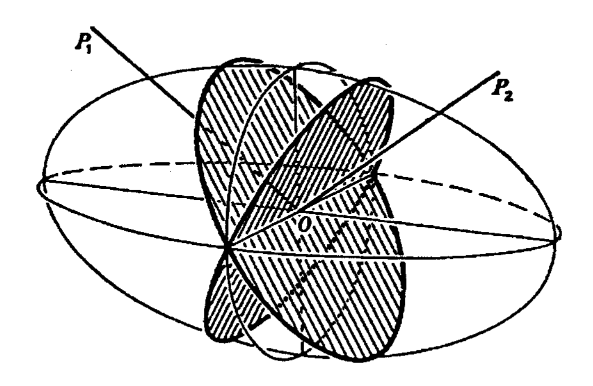
$$\frac{x_1^2}{n_0^2} + \frac{x_2^2}{n_0^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1$$

وهناك مقطع واحد متعــامد مع المحور الرئيسى وهو على شكل دائرة نصف قطرها n_0، ومن ثم لا يظهــر به انكسار مزدوج عــندما يكون العمــود الموجى فى اتجاه المحور الرئيسى، الذى يسمى فى هذه الحالة المحور البصرى.

ويطلق على هذه البلورات مــصطلح أحادية المحور، كمــا يسمى n_0 معامل الانكسار الاعتيادى، n_e معامل الانكسار غير الاعتيادى وإذا كان $(n_e - n_0)$ موجبا وصفت البلورة بأنها موجبة، أما إذا كان سالبا فالبلورة سالبة.

بقيت مجموعات بلورية ثلاث هى المعينية القائمة وأحادية الميل وثلاثية الميل، وهذه يمكن تمثــيلهــا بمجسم قــطع ناقص ثلاثى المحــاور يتمــتع بمقطعــين دائريين

(الشكل ٢-١٠)؛ ولذلك يكون هناك اتجاهان مفضلان للعمود الموجى لا يحدث فى اتجاههما انكسار مزدوج وهذان الاتجاهان هما المحوران البصريان الأوليان أو ببساطة المحوران البصريان. أما البلورة فتكون ثنائية المحور.



شكل (٢-١٠)
يوضح الشكل المقطعين الدائريين والمحورين البصريين
OP_1، OP_2 لبلورة ثنائية المحور



مسائل وأسئلة على الفصل الثانى

١ ـ عند استخدام مـجموعة المحاور x_1 ، x_2 ، x_3 فإن ممتد الموصلية الكهربائية لبلورة ما فى إطار هذه المحاور يكون على النحو التالى:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} 25\times10^7 & 0 & 0 \\ 0 & 7\times10^7 & -3\sqrt{3}\times10^7 \\ 0 & -3\sqrt{3}\times10^7 & 13\times10^7 \end{bmatrix}$$

بوحدات $Ohm^{-1}\,m^{-1}$. وعند تحويل هذه المحـاور إلى مجموعـة محاور جديدة x'_1 ، x'_2 ، x'_3 معطاة بالزوايا :

$$x'_1Ox_1 = 0 \quad , \quad x'_2Ox_2 = 30^\circ \quad ,$$
$$x'_2Ox_3 = 60^\circ \quad , \quad x'_3Ox_3 = 30^\circ$$

عليك عـمل جـدول على غرار الجـدول (٢-١) وتأكـد من أن مـجمـوع مربعات a_{ij} فى كل صف وكل عمود يساوى 1 .

٢ - احسب قيم المركبات σ'_{ij} واكتب تعليقك على النتائج .

٣ - إذا طبق مجال مقداره 1 Volt /m فى الاتجاه OP فما هى المركبات E_i باتجاه المحاور المختلفة X_i ، وما هى قيم كثافة التيار j_i.

٤ - يبلغ حجم بلورة صغيرة $1mm^3$ والقيم الرئيسية للقابلية المغناطيسية هى:

$$\chi_1 = 1.0 \times 10^{-5} \quad ، \quad \chi_2 = 0.6 \times10^{-5} \quad ، \quad \chi_3 = 2.5 \times 10^{-5}$$

وتوجد البلورة فى مـجال مغناطيسى غيـر منتظم إستاتيكى. وكانت مـركبات المجال وبعض قيم ميلها باتجاه المحاور الرئيسية هى:

$$H_1 = 1.0 \times 10^6 \quad , \quad H_2 = 0.5 \times 10^6 \quad , \quad H_3 = 2.0 \times 10^6 \quad ,$$

$$\partial H_1 / \partial x_1 = 1.0\times 10^8 \quad , \quad \partial H_1 / \partial x_2 = 1.2\times 10^8 \quad , \quad \partial H_1 / \partial x_3 = 0.5\times 10^8 \ ,$$

$$\partial H_2 / \partial x_2 = 0.8\times 10^8 \quad , \quad \partial H_2 / \partial x_3 = 2.0\times 10^8$$

احسب مقدار واتجاه القوة المحصلة والازدواج المؤثرين على البلورة.

٥ - ما هو الفرق بين الممتد الذى يصف خاصية بلورية وممتد الإجهاد أو الانفعال؟

٦ - ما هو المقصود بالظاهرة البيزوكهربية المباشرة والعكسية؟

٧ - ضع تقسيما للبلورات من حيث خواصها البصرية.



الباب الثانى

الأشعة السينية وخاصية الحيود

الفصل الثالث:

الأشعة السينية

الفصل الرابع:

حيود الأشعة السينية من البلورات

الفصل الخامس:

طرق تسجيل شكل الحيود

الفصل الثالث

الأشعة السينية

٣-١ توليد الأشعة السينية (أشعة إكس)

اكتشفت الأشعة السينية عام ١٨٩٥ على أيدى رونتجن وتأكدت طبيعتها الموجية عام ١٩١٣ عندما أجريت أولى تجارب الحيود التى اقترحها «فون لاوا». ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة وأنها موجات كهرومغناطيسية.

يتراوح الطول الموجى للأشعة السينية بين 0.1 Å (وهو الحد الأدنى لأشعة جاما) و 100 Å (وهو الحد الأقصى للموجات فوق البنفسجية). ويناظر هذا المدى تراوح طاقتها من 0.1 keV إلى 100 keV.

وتحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية (بوحدات الفولت الإلكترونى eV) والذى طول موجته λ (بالأنجشتروم Å) من العلاقة:

$$E = \frac{12400}{\lambda}$$

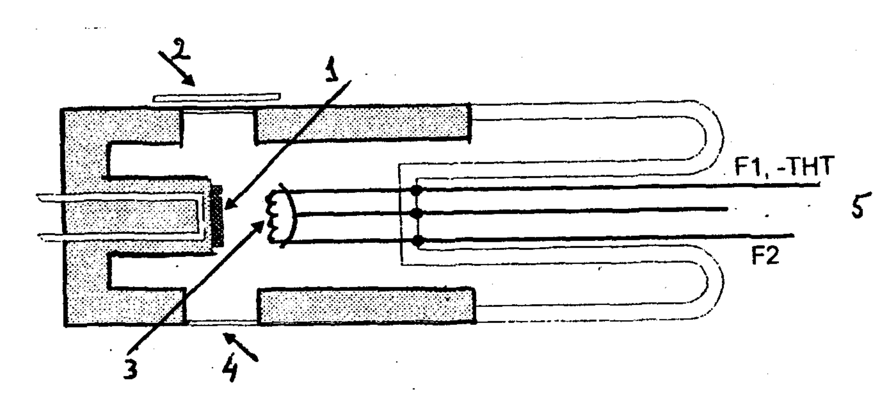
$$\left(1\ \text{ev} = 1.6 \times 10^{-19}\ \text{Joule}\ ,\ \ E = h\,\nu = \frac{hc}{\lambda}\right)$$

ويتراوح الطول الموجى للأشعة السينية المستخدمة فى مجال دراسة التركيب البلورى بين 0.5 Å و 2.5 Å.

وتنشأ الأشعة السـينية عندما يصطدم إلكترون تم تعجيله فى مـجال كهربائى بهدف مـصنوع من مادة فلزية ويسمى هذا الهـدف المصعد. ولا تتحـول كل طاقة الإلكترون المعجل إلى طاقة إشعاعية -لأسباب كثيرة- ولذلك اصطلح على تعريف مقدار يسمى بكفاءة توليد الأشعة السينية (η).

$$\frac{\text{طاقة الفوتون}}{\text{طاقة الإلكترون}} = \eta = 1.1 \times 10^{-9}\ z.v$$

حيث Z العدد الذرى للمـصعد وV الجهد الكهـربائى المستخدم فى تـعجيل الإلكترونات مقاسـا بالفولت. وقد تصل كفاءة مصعد التنجـستن، مثلا، إلى نحو 0.8% إذا كان يعمل عند جهد مقداره 100 kV .



شكل (٣-١)
أنبوبة حديثة لإنتاج الأشعة السينية
١- مصعد. ٢- مرشح ٣- فتيل ٤- نافذة من البريليوم ٥-التجميع فى بؤرة

يبين الشكل (٣-١) أنبوبة حـديثة لإنتاج الأشعـة السينية. بالأنبوبة مـصعد مصنوع من الصلب وبها أربع نوافذ مصنوعة من عنصر البريليوم الذى يعتبر شفافا بالنسبة للأشعة السينية. ويتصل المصعد بكتلة من النحاس تتخللها أنابيب دقيقة يمر بها ماء للتبريد.

وتنتهى الأنبوبة بعنق زجاجى ثبتت بقاعه التوصيلات الكهربائية. ويحتفظ بالأنبوبة تحت تفريغ عال لتجنب حدوث أكسدة للأجزاء المعدنية المعرضة لارتفاع درجة حرارتها، وحتى لا يحدث انهيار كهربى بين عناصرها التى بينها فرق مرتفع للجهد.

من أهم العناصر داخل الأنبوبة أيضا فتيل من التنجستن يتم تسخينه بتيار كهربائى متردد، ويمكننا تغيير شدة التيار للحصول على درجة حرارة تسمح بالحصول على مستوى معين من الانبعاث الإلكترونى الذى يحدد بدوره مستوى تيار الأنبوبة.

ودائما ما يكون جهد الفتيل سالبا بالنسبة لجهد المصعد الذى يظل عند جهد الأرض (أى صفرا). وقد اختير هذا النظام من أجل سلامة الأنبوبة وكفاءة عملها.

يتم تركيز الشعاع الإلكترونى بواسطة غطاء معدنى، فيسقط الشعاع على منطقة مستطيلة الشكل وصغيرة المساحة من الهدف، كما أن هناك مجمِّعات تتيح الحصول على شعاع من الأشعة السينية ذى شكل وهندسة محددتين لدى خروجه من الأنبوبة.

وتتراوح القدرة الكهربائية المستهلكة فى أنبوبة معتادة بين 1.5 إلى 2 كيلووات.

ويلاحظ أن معظم هذه القدرة يتحول إلى طاقة حرارية قد تؤدى إلى انصهار مادة المصعد وتدميره، ولهذا كان من الواجب إدارة المصعد حتى تتوزع الحرارة عليه.

وبعد خروج الأشعة السينية من نوافذ البريليوم، يأتى دور المرشحات اللازمة لاستبعاد بعض الأطوال الموجية والسماح للبعض الآخر.

٣-١-١ مصادر الطاقة الكهربائية:

من المعروف أن أنبوبة الأشعة السينية تقوم بتقويم الجهد الكهربائى المتردد - مثلما تفعل أجهزة التقويم الأخرى- إلا أن دواعى الاستقرار فى التشغيل تجعلنا نمد الأنبوبة بالتيار الكهربائى المستمر الذى يمكن التحكم فيه لتوفير جهد فى المدى من 10 kv حتى 30 kv.

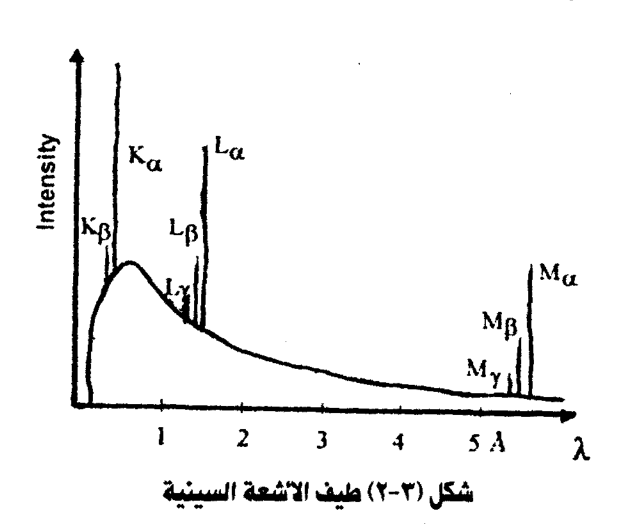
أما تيار الأنبوبة ذاته فيتراوح بين بضع وحدات من الميللى أمبير وحتى 60 ميللى أمبير.

يعتمد استهلاك الطاقة الكهربائية على مقدار التيار المار خلال الأنبوبة. ولابد من عزل المحولات الكهربائية المستعملة وكذا أسلاك التوصيل عزلا جيدا حتى يتم التعامل بأمان تام مع الجهود الكهربائية المرتفعة.

وتستخدم بعض المراكز المتقدمة والتى تخصصت فى إنتاج حزم قوية للغاية من الأشعة السينية، ما يسمى بإشعاع السينكروترون الذى يتولد أثناء حركة الإلكترونات بسرعات هائلة تقترب من سرعة الضوء فى حلقات التخزين، ثم يتلو ذلك انطلاق الإشعاع بشكل مماسى لمسار الإلكترونات. ويحمل هذا الإشعاع جميع الأطوال الموجية. وقد تصل شدة الأشعة السينية فى هذه الحالة من 10^4 إلى 10^5 مرة قدر الشدة الناتجة من المصادر التقليدية للأشعة السينية.

٣-١-٢ طيف الأشعة الصادرة من المصعد

يصور الشكل (٣-٢) الطيف المنبعث من مصعد من التنجستن عندما يكون فرق الجهد الكهربائى بينه وبين المهبط نحو 100 kv يتكون هذا الانبعاث من طيف مستمر يتراكب معه طيف خطى متمثل فى الخطوط k_α، k_β، L_α، إلخ. وتظهر هذه الخطوط على شكل مجموعات أو سلاسل K، L، M، إلخ. وقد تبين من الفحص الدقيق لهذه الخطوط أنها ذات تركيب معقد، وأن شدتها أكبر بكثير من شدة الطيف المستمر بما يزيد عن مائة ضعف فى حالة الخط K_α الصادر من مصعد نحاسى.



شكل (٣-٢) طيف الأشعة السينية

ويتميز الطيف المستمر بانقطاع مفاجئ عند الطرف الأدنى للأطوال الموجية. وسنتناول كلا من النوعين: الطيف المستمر والطيف الخطى بالتفصيل كما يلى:

٣-١-٣ الطيف المستمر:

من الطريف أن الإشعاع المصاحب للطيف المستمر قد أطلق عليه إشعاع الفرملة. ومصدر هذا النوع من الأشعة الكهرومغناطيسية هو ما يحدث للإلكترونات المكونة للحزمة الساقطة على المصعد، حيث إنها تعانى من حدوث تباطؤ مفاجئ نتيجة تنافرها مع إلكترونات الهدف أى المصعد. أما الانقطاع المفاجئ للطيف المستمر عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو راجع إلى التحول الكامل لطاقة الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة. ويمكننا تلخيص هذا الموقف بالمعادلات الآتية:

$$W = e.V = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

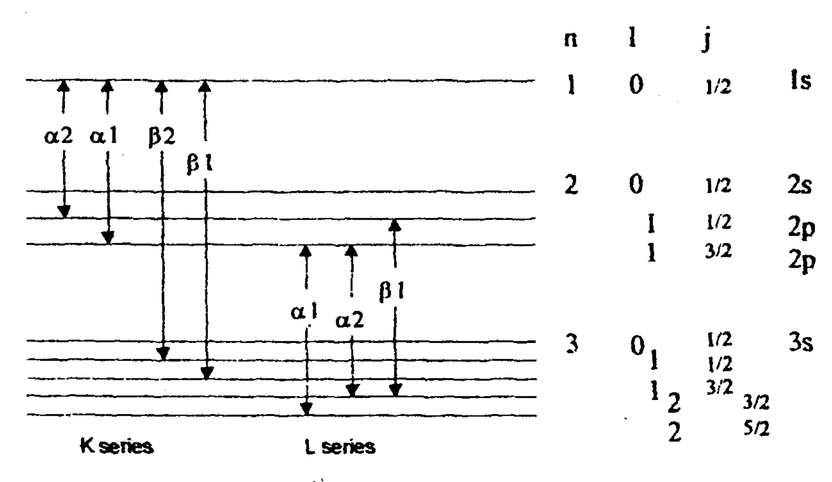
$$\lambda_{min}\ \text{Å} = \frac{h.c}{e.V} = \frac{12394}{V(volt)}$$

وحيث إن كفاءة الأنبوبة فى إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذرى لمادة المصعد؛ لذا يستخدم -عادة- مصعد من عنصر ذى عدد ذرى كبير، ويطبق عليه جهد كهربائى مرتفع.

٣-٤-١ الطيف المميِّز:

يطلق هذا الوصف على الطيف الخطى لأنه يميز مادة المصعد وهو ناتج عن انتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة المصعد. ويكون لفوتونات الإشعاع المستمر ما يكفى من الطاقة لجعل الإلكترونات التى تشغل مدارات داخلية للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى. ويحدث بعد ذلك أن ترتد تلك الإلكترونات إلى الحالة المستقرة، ويصاحب ذلك انبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة.

ويحدث أن يتلقى إلكترون فى القشرة K قدرا من الطاقة يجعله يتحرر من الذرة، ويأتى هذا القدر من الطاقة من الإشعاع المستمر. وعندما تفقد الذرة إلكترونا من القشرة K، أى أنها تصبح مؤينة، فليس من الضرورى أن تقوم بإصدار فوتون. والطاقة المنطلقة عند انتقال إلكترون خارجى إلى القشرة K، يمكن أن تستخدم فى إخراج إلكترون آخر، وتسمى هذه العملية انبعاث «أوجيه».



شكل (٣-٣)
مخطط مستويات الطاقة والأرقام الكمية المصاحبة لها

وهناك تفسير بسيط للطيف الخطى للأشعة السينية فى إطار قوانين الفيزياء الذرية، كما يبين الشكل (٣-٣) مخططا لمستويات الطاقة والأرقام الكمية المصاحبة لها والتى يمكن تلخيصها كما يلى:

١- قيم العدد الكمى الأساسى (n) هى التى تحدد القشرات M, L, K إلخ.

٢- قيم العدد الكمى المدارى الزاوى ℓ هى التى تحدد المستويات d, p, s إلخ. وتتراوح قيم ℓ (بالعلاقة $0 \le \ell \le n-1$) من الصفر حتى (n- 1).

٣- يتخذ العدد الكمى المغناطيسى m القيم $-\ell \le m \le \ell$

٤- يتخذ العدد الكمى المغزلى s القيم $\pm \frac{1}{2}$.

٥- يتخذ العدد الكمى الزاوى الكلى j القيم $j = \ell + s$.

فإذا تأينت القشرة K (انتزع منها إلكترون) فـإن الذرة تصبح فى حالة ذات طاقة مقدارها E_K، أما الموقع الشاغر لخروج الإلكترون فيتم ملؤه بواسطة إلكترون قادم من إحدى القشرات الخارجية للذرة.

وتكتسب السلسلة اسمهـا من مستوى القشرة التى يتوجـه إليها الإلكترون، فالانتقال $L \rightarrow K$ يكتب K_α والانتقال $M \rightarrow K$ يكتب K_β .". وهكذا.

جدير بالذكر أن نفس مستوى الطاقة قـد يحتوى على طاقات مدارية متقاربة جدا وهذا ما يؤدى إلى ظهـور خطوط متعددة multiplets يميزها فرق طفيف فى الطول الموجى، فمثلا :

$$K_{\alpha_1} \Rightarrow K - L_3 \quad , \quad K_{\alpha_2} \Rightarrow K - L_2 \quad , \quad K_{\beta_1} \Rightarrow K - M_3$$

$$K^{I}_{\beta_2} \Rightarrow K - N_3 \quad , \quad K^{II}_{\beta_2} \Rightarrow K - N_2 \quad , \quad .....$$

وتحـدد قواعـد الانتقـاء فى الفيـزياء الذرية الانتـقالات المسـموح بهـا بين المستويات (أى التى تزيد احتمال حدوثها عن الصفر) وتتلخص تلك القواعد فى ما يلى:

$$\Delta n \geq 1 \quad , \quad \Delta \ell = \pm 1 \quad , \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

وتتحـدد نهاية سلسلة طيـفيـة ما بالحالة التـى يقفز إليـها إلكتـرون حر إلى المستوى المؤيِّن. ويكون الطول الموجى عندئذ هو:

$$\lambda_K = \frac{hc}{E_K}$$

ولكى تنبعث سلسلة طيفية ما S فلابد أن تكون طاقة الإلكترونات الساقطة على الهدف أكبر من حد معين أو أن يكون فرق جهد تعجيل الإلكترونات أكبر من حد التأين الخاص بالمستوى S.

وتتناسب شدة خط طيـفى ما مع احتمـال الانتقال الإلكترونى من المـستوى الابتدائى إلـى المستوى النهـائى، والخطان K_{α_1}، K_{α_2} لهـما تقـريبا نفس الطاقـة الابتدائيـة، ولكن مستـوى إشغال المـستوى $2p^{5/2}$ (أربعة إلكتـرونات) هو ضعف مستوى الإشغال فى المستوى $2p^{3/2}$ ولذلك فإن شدة الخط K_{α_1} ضعف شدة الخط K_{α_2} تقريبا إذا كان العدد الذرى Z يقع ما بين 20، 50.

جدول (٣-١)

المصعد (الهدف)		Z	الطول الموجى Å K_{α_2} - K_{α_1}	K_β	K limit	الجهد المشرفى V /volt
Chromium	الكروم	24	2.2935 - 2.2896	2.0848	2.070	5950
Iron	الحديد	26	1.9399 - 1.9360	1.7565	1.743	7100
Cobalt	الكوبالت	27	1.7928 - 1.7889	1.6208	1.608	7700
Nickel	النيكل	28	1.6616 - 1.6578	1.5001	1.488	8300
Copper	النحاس	29	1.5443 - 1.5406	1.3922	1.380	9000
Molybdenum	الموليبدنم	42	0.7135 - 0.7093	0.6323	0.6198	20000
Tungsten	التنجستن	74	0.2138 - 0.2090	0.1844	0.1783	69500

يبين الجدول (٣-١) الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا فى مجال علم البلورات بالأشعة السينية (يعتبر الطول الموجى للإشعاع $\lambda_{Cu\,K\alpha_1}$ من مصعد نحاسى عياريا ومقداره 1.5405974 Å).

ومن المعروف أن خطوط انبعاث الأشعة السينية لا تتأثر تقريبا بالروابط الكيميائية بين العناصر؛ وذلك لأن استثارة الإلكترونات تتم فى القشرات الداخلية للذرات ولا يعتمد تردد تلك الخطوط إلا على العدد الذرى Z للذرة طبقا لقانون «موزلى» التجريبى:

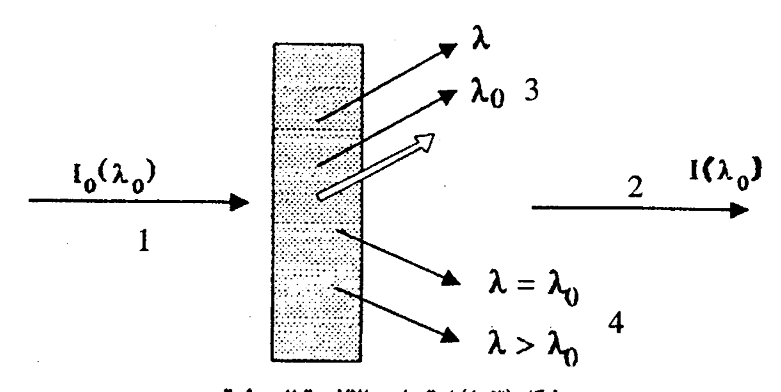
$$\sqrt{v} = A\ (Z - B)$$

حيث المقداران A و B ثابتان يميزان السلسلة الطيفية.

يتم اختيار الأطوال الموجية عادة طبقا لثوابت الخلية البلورية للمركب المراد دراسته وكذلك حسب العناصر الكيميائية الموجودة فى المركب. فلا يوصى -مثلا، باستخدام مصعد من النحاس عند دراسة مركب يحتوى على الحديد؛ لأن طاقة فوتونات $Cu\ K_\alpha$ من الكبر بحيث يمكنها تأيين المستوى K للحديد فيقوم الأخير بإصدار إشعاعه المميز مما يزيد من شدة إشعاع الطيف الأبيض (المستمر).

٣-٢ امتصاص الأشعة السينية:

تمتص الأشعة السـينية فى الأجسام المختلفة بسـبب ظاهرتين: التشتت والأثر الكهروضوئى، وإن كانت تأثيرات التشـتت ضئيلة بشكل أو بآخر إذا قورنت بالأثر الكهروضوئى. ويشمل التـشتت نوعين هما التشتت المترابط الذى لا يصاحـبه تغير فى الطول الموجى (وهو يعرف بتشـتت طومسون) والتشتت غيـر المترابط (ويسمى تشتت كومتون) (انظر الشكل ٣-٤).



شكل (٣-٤) امتصاص الأشعة السينية
١- حزمة ساقطة ٢- إلكترونات اوجيه الثانوية
٣- الاثر الكهروضوئى ٤- التشتت

٣-٢-١ معامل الامتصاص الكتلى:

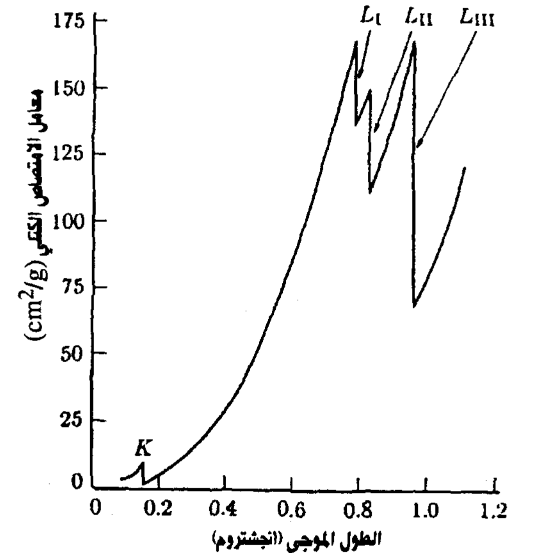
هب أن حزمة أشعة أحادية اللون ذات مقطع مستعرض مساحته الوحدة، تمر من خلال حائل متجانس. تفقد هذه الحزمة طاقة مقدارها dI وهو يتناسب مع كتلة وحدة المساحات من هذا الحائل (dp)، فإذا كانت شدة الأشعة الساقطة I_0 فإن:

$$dI = -\mu I \, dp$$

حيث μ هو معـامل الامتـصاص الكتلى للحـائل. وبإجراء التكامـل لهذه العلاقة نجد:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu p} = e^{-\mu \rho x}$$

حيث x هو سمك الحائل و ρ كثافة مادته. و يعتمد معامل الامتصاص الكتلى على العدد الذرى للعنصر والطول الموجى للأشعة. وقد وجد أن العلاقة بين معامل الامتصاص μ والطول الموجى تظهر بعض التغيرات المفاجئة، وقد أعزى ذلك إلى الأثر الكهروضوئى، حيث يؤدى امتصاص الذرة لأحد الفوتونات إلى اقتلاع إلكترون منها، مما يؤدى إلى انبعاث إشعاع ثانوى (تسمى هذه الظاهرة «الفلورية»)، كما قد يكون مصحوبا بانبعاث إلكترونات أوجيه وإلكترونات ثانوية (الشكل ٣-٥).



شكل (٣-٥)
تغير μ مع الطول الموجى فى حالة حائل مصنوع من التنجستن

ولكى تتأين قشرة ما، فلابد وأن تزيد طاقة الفوتون الأولى hν على طاقة ربط الإلكترون بذرته؛ أى أن قشرة ذرية ما ولتكن K لن تتأين إلا بإشعاع تردده ν أكبر من ν_K بحيث:

$$h\nu > h\nu_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$

وعلى ذلك لابد أن يكون الطول الموجى أقل من: λ_k حيث:

$$\lambda_K \ \text{Å} = \frac{hc}{eV_K} = \frac{12394}{V_K(\text{volt})}$$

وبمجرد أن يصبح الطول الموجى λ أقصر من λ_K فإن القشرة K تصبح معرضة للتأين ويصل امتصاص الأشعة بسبب هذه القشرة إلى حده الأقصى، ثم يتضائل بعد ذلك كلما كبر الطول الموجى λ. وتتكرر نفس الظاهرة مع القشرة L وإن كانت السعة النسبية للتغيرات أقل.

ويتغير معامل الامتصاص الكتلى لعنصر ما فى المناطق الواقعة بين التغيرات المفاجئة تبعا لقانون يسمى قانون «براج- بيرس»:

$$\mu = C \ . \ Z^3 \ . \ \lambda^3$$

أى أن الامتصاص يزداد بزيادة العدد الذرى للعنصر، حيث يكون امتصاص العناصر الخفيفة ضعيفا، على عكس العناصر الثقيلة التى تتمتع بامتصاص قوى للأشعة السينية، ولا يتغير معامل الامتصاص مع العدد الذرى بصورة منتظمة وإنما تشوب العلاقة بعض الانقطاعات التى تعزى لنفس السبب السابق.

وإذا اعتبرنا الخط K_α للنحاس ($\lambda = 1.542$ Å)، مثلا، فإن العناصر التى يكون عددها الذرى مساويا أو أقل من 27 (وهو العدد الذرى للكوبالت) سيناظرها طول موجى حرج λ_K أكبر من (λ_K Co=1.608Å).

ويكون العكس صحيحا بالنسبة للعناصر التى تلى الكوبالت إذ إن (λ_K Ni =1.489Å)، ويصبح تأين القشرة K عندئذ مستحيلا. وبالنسبة لإشعاع Cu K_α فإن هناك انخفاضا حادا فى معامل الامتصاص μ فيما بين الكوبالت والنيكل.

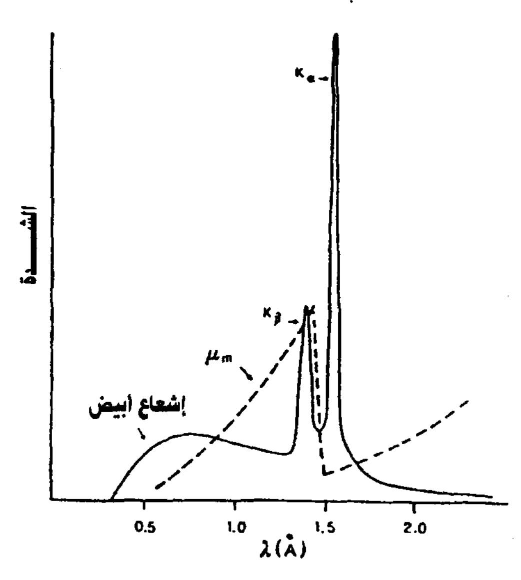
٣-٢-٢ النوافذ والسواتر Windows and Screens

تصنع نوافذ أنابيب الأشعة السينية من مواد أعدادها الذرية منخفضة؛ لذا فهى ضعيفة الامتصاص أى أنها تنفذ الأشعة بسهولة. ولما كانت المواد العضوية غير قادرة عادة على الاحتفاظ بتفريغ مناسب داخل أنبوبة الأشعة؛ لذا تتم الاستعانة بعنصر البريليوم على الرغم من صعوبة تشغيله. أما الزجاج العادى فذو امتصاص مرتفع. أما الرصاص -بما له من قدرة عالية على الامتصاص- فهو من أكثر المواد التى يشيع استعمالها فى صناعة السواتر المستخدمة للحماية من الإشعاع.. وهو يستخدم على هيئة صفائح معدنية أو كنوافذ من الزجاج الرصاصى.

٣-٢-٣ اجهزة الترشيح Filters

هناك بعض المواد التى يقع الانقطاع فى معامل امتصاصها عند λ_K ولذلك فهى تتمتع بامتصاص قوى للأطوال الموجية الأقصر من λ_K ويقع الخط الثنائى K_α قريبا جدا من الخط K_β (الشكل ٣-٦) والذى يتمتع بشدة نسبية مرتفعة. ويحدث

أن تتراكب ظواهر الحيود الخاصة بالخط K_α مع تلك الخاصة بالخط K_β، وعندئذ يصبح من العسير تفسير أنماط الحيود الناتجة. وللتغلب على هذه المشكلة فإننا نلجأ إلى الاستفادة من حقيقة أن الطول الموجى للخط K_β أقصر من الطول الموجى للخط K_α، فإذا استخدم مرشح مصنوع من مادة تمتص معظم شدة الخط K_β والقليل من K_α حتى يصير لدينا حزمة ذات طاقة واحدة تقريبا. ومادة المرشح ذات انقطاع K بين الخطين K_α و K_β. ويلاحظ أنه فى حين يتيح المرشح استبعاد الخط K_β تقريبا. إلا أنه غير قادر على إزالة الطيف المستمر (الأبيض)، كما أنه لا يفصل بين الخطين K_{α_1}، K_{α_2}.



الشكل (٣-٦) تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجى وكيفية اختيار المرشح

ويبين الجدول (٣-٢) أنواع المرشحات المستخدمة مع المصاعد الشائعة للتخلص من الخط K_β. وقد تم حساب السمك بحيث تصبح النسبة بين شدتى K_β إلى K_α نحو واحد فى المائة. ومثال ذلك أن مصعد الكروم يستخدم له مرشح من الفاناديوم وإن كان الحصول على صفيحة رقيقة للغاية منه يكاد يكون مستحيلا؛ لذا يتم صنع المرشح من أكسيد الفاناديوم المخلوط بمادة رابطة.

جدول (٣-٢)
المرشحات المستخدمة مع أكثر المصاعد شيوعا

عنصر المصعد	$K_\alpha/\mathring{A}$	المرشح		النفاذية %	النفاذية %
		العنصر	السمك µm	K_α	K_β
Cr	2.291	V	11	58	3
Fe	1.937	Mn	11	59	3
Co	1.791	Fe	12	57	3
Cu	1.542	Ni	15	52	2
Mo	0.710	Zr	81	44	1

٣-٣ كاشفات الأشعة السينية: (ذكرت بتوسع فى الفصل الخامس)

١- الشاشة الفلورية:

من المعروف أن الأشعة السينية لا ترى بالعين إلا أنه أمكن جعلها تدرك بالعين وذلك بفضل «الظاهرة الفلورية». فعندما تسقط الأشعة السينية على مادة مثل كبريتيد الزنك فإن الأخيرة تصدر ضوءا مرئيا. وكلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من شاشة رسبت عليها تلك المادة أكثر سطوعا. وقد كان هذه هو أساس نشأة علم الأشعة الطبى. ولا زالت مثل هذه الشاشات تستخدم لتحديد مواقع حزم الأشعة أثناء عمليات ضبط الأجهزة.

٢- الأغشية الفوتوغرافية:

استمر استخدام الأغشية (الأفلام) الفوتوغرافية للعديد من السنين كأداة لتحديد مواقع وشدة الخطوط فى أنماط الحيود وإن اتجه العمل فى التقنيات الأحدث إلى نبذ هذه الطريقة.

وقد كانت المستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة، فإذا وقع عليها فوتون من الأشعة السينية فإنه يحول أيون الفضة Ag^+ إلى ذرة فضة متعادلة فتتكون صورة دائمة لنمط الحيود فى المستحلب. ثم تأتى بعد ذلك عملية إظهار الصورة حيث تتحول كل أيونات الفضة Ag^+ فى حبيبات المستحلب إلى ذرات فضة Ag^0 . ويتم إظهار القليل من الحبيبات غير المنشطة تلقائيا وفى نفس الوقت مما يجعل الصورة ضبابية، ثم تزال الحبيبات غير الظاهرة بواسطة المادة المثبتة وفى حالة الشدة المتوسطة للأشعة فإن درجة إعتام الفيلم تكون متناسبة مع زمن التعرض للأشعة. على أن قياسات الشدة تفتقر إلى الدقة حتى مع مراعاة أقصى درجات العناية أثناء العمل. وقد اقتصر استخدام الأفلام -حاليا- على التقنيات التى لا تستلزم قياس شدة أنماط الحيود.

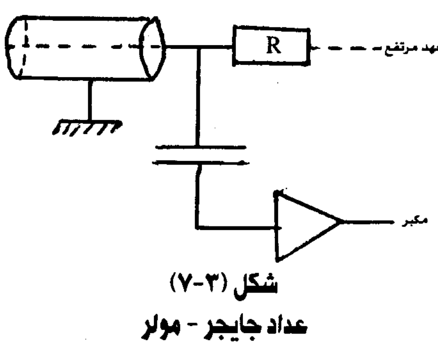
٣- العدادات الغازية: Gas. Counters

أ- عداد جايجر- مولر Geiger- Muller Counter

عندما يصطدم فوتون من فوتونات الأشعة السينية بذرة غاز خامل (كالزينون مثـلا) فإن الذرة تتأين فينتج زوج من الأيـونات أحدهما موجب الشـحنة والآخر سالبها. وتتراوح الطاقة اللازمة لذلك ما بين 20، 30 فولت إلكترونى (eV) لذرة الزينون.

وحيث إن طاقة فوتون $Cu\ K_{\alpha}$ هى 8.04 keV لذا فهو قادر على توليد نحو 350 زوجا من الأيونات فى وسط غازى.

ويتكون عداد جايجر- مولر من أنبوبة معدنية يتصل جسمها بالأرضى، ويمر من خلالها دون أن يمس جسمها سلك يقوم بدور المصـعد. ويحمل جهدا كهربائيا مـوجبـا يتـراوح بين 1500، 2000 فـولت. وتملأ الأنبـوبة -عـادة- بخليط من الغازات، وتزود بنافذة شفافة بالنسبة للأشعة السينية. وتنجذب الإلكترونات الناتجة عن عملية التأين نحو المصعد، بينما تنجذب الأيونات الموجبة نحو جسم الأنبوبة. وتتسارع الإلكترونات تحت تأثير المجال الكهربـائى حول المصعد فتكتسب ما يكفى من طاقة الحركة لكى تؤين ما يصادفها من ذرات الغاز المتعادلة مما يؤدى فى النهاية إلى حدوث انهمار سيل الإلكترونات، حيث يتراوح معامل التكبير ما بين 10^4 إلى 10^7 اعتمـادا على شدة المجال الكهـربائى. وتتسبب هذه الدفقـة من الإلكترونات التى تصل إلى المصعد فى هبوط الجهـد الواقع عند المكثف المتصل بالمصعد (الشكل ٣-٧). ثم يتم تكبير النبضة الكهربائية المتكونة بواسطة مكبر إلكترونى، ثم تشكل وترسل إلى عداد إلكترونى.



شكل (٣-٧)
عداد جايجر - مولر

أما الأيونات الموجـبة التى تكونت نتيـجة التأين فـإنها تستـغرق وقتـا حتى تتـلاشى. وهذا الوقـت هو مـا يسـمى «الوقت الميت» ولو افترضنا دخول فوتون آخر إلى الأنـبوبة خلال هذا الوقـت فإنه لا يكتشف. وعندما تكون شـدة الأشعة

مرتفعة فإن العـداد يصاب بالتشبع وتصبح استجـابته لا خطية. وللتغلب على هذه المشكلة تضاف بعض الغازات المخلوطة داخل الأنبوبة بغـرض الحصول على أقصر وقت ميت ممكن (نحو 10^{-4} ثانية).

ب- العداد التناسبى Proportional Counter

استطرادا لما ذكـر فى عداد جايجـر- مولر، فقد وجـد أن استخدام مـجال كهربائى أقل شدة ومعامل تكبير أقل من 10^5 يجعل سعة نبضة الجـهد متناسبة مع طاقة الفوتون، وعلينا فى مـقابل ذلك أن نستخدم مكبرا أقـوى من الذى يستخدم فى عداد جايجر- مولر، وإن كان الوقت الميت فـى هذه الحالة يكون أقصر بكثير. حيث إن سـعة النبضـة قد أصبـحت تتناسب مع طاقة الفوتـونات؛ لذا يصبح من الممكن تمييز الفوتونات المطلوبة، أى التى تناظر الطول الموجى «المطلوب» عن غيرها من الفـوتونات. وهكذا فإن الفـوتونات المسمـوح لها بالنفـاذ هى تلك التى تناظر نبضات محصورة بين حديـن واضحين ومعلومين (ويسمى الفرق بين هذين الحدين «نافذة»).

وقد أمكن استخدام تقـنية «انتخاب ارتفاع النبضات» فى تحسين قـيمة النسبة بين سعة الإشارة إلى سعة الضوضاء الإلكترونية بشكل ملحوظ. ويرجع ذلك إلى استبعاد الطيف الأبيض وفلورية العينات.

٤- عدادات الوميض Scintillation Counters

تتحـول طاقة الفـوتون فى هذا النوع من العدادات إلى طاقـة كهـربائية من خلال عمليتين. فيتحول فوتون الأشعة السينية فى الأولى إلى فوتون مرئى (العملية الفوسـفورية) وذلك حين يختـرق بلورة من مادة أيـوديد الصوديوم NaI المطعـمة بعنصر الثاليوم، وعندئذ تصدر من البلورة ومضـة ضوئية ذات طول موجى مقداره 4100Å.

ثم تتـحـول طاقة الفـوتون المرئى إلى طاقـة كـهربـائية بواسطة مـا يسـمى بالمضاعف الضوئى، الذى يضخم الإشارة الكهربائية.

ويتمتع المضاعف الضوئى باستجـابة سريعة، كما أنه سهل الضبط. والوقت الميت لديه قصير للغـاية، كما أن الاستجابة خطية عبـر مدى عريض من قيم شدة الأشعة السينية.

أسئلة ومسائل على الفصل الثالث

١- تعمل أنبوبة أشعة إكس عند جهد مقداره 30 kV فيصدر عنها طيف مستمر طول الموجة الأدنى فيه $\lambda_{min} = 0.0414$ nm. احسب ثابت بلانك.

٢- ما هو أقصر طول موجى ينبعث من أنبوبة أشعة إكس إذا كان الجهد المطبق عليها هو 50 kV ؟

٣- احسب مقدار الطاقة الحرارية المتولدة فى الدقيقة داخل هدف لأنبوبة أشعة سينية إذا كان الجهد المستخدم هو 20kV والتيار المار هو 10 mA وما مقدار القدرة المنبعثة إذا كانت الكفاءة 0.2%؟

٤- يبلغ معامل الامتصاص الكتلى للأشعة السينية فى الألومنيوم $0.6\ m^2/kg$ والطول الموجى للأشعة هو λ=0.032 nm. فإذا كانت كثافة الألومنيوم $2700 kg/m^3$ فما هو معامل الامتصاص الخطى للألومنيوم وما هو مقدار سمك طبقة نصف القيمة؟

٥- ما هو فرق الجهد المطلوب لتعجيل إلكترون من السكون لكى يصطدم بهدف فيصدر عن ذلك إشعاع له طول موجى أدنى مقداره 10^{-10}m، وما هى أقصى سرعة للإلكترون؟

٦- تنخفض شدة شعاع من الأشعة السينية إلى 0.075 من الشدة الأصلية عندما تمر خلال سمك مقداره 1.05 mm من النحاس. احسب معامل الامتصاص الكتلى للنحاس إذا كانت كثافته $8930\ kg/m^3$.

❁ ❁ ❁ ❁ ❁

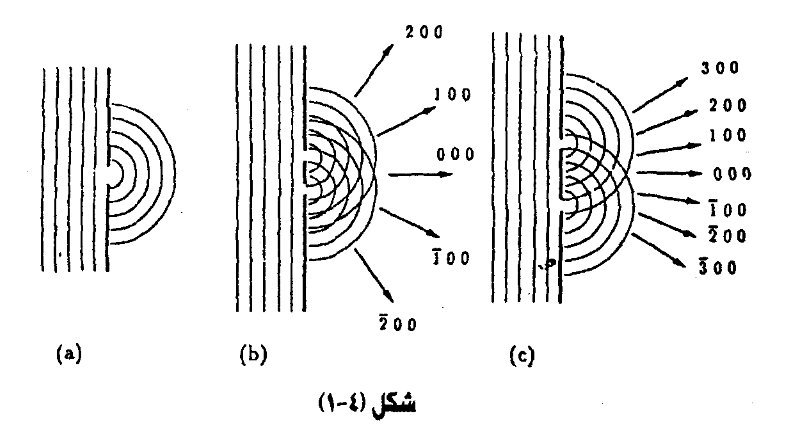
حيود الأشعة السينية من البلورات

الفصل الرابع

٤-١ حيود الضوء المرئى بواسطة الثقوب الصغيرة والشقوق:

إن مفهومنا الحالى لطبيعة الضوء كحركة موجية ناجم من الدراسات التى أجراها كريستيان هايجنز Christiaan Huygens الذى اعتبر الضوء اضطرابات موجية وعندما تنتشر هذه الموجات يشكل سطحها الأمامى عند أى لحظة ما يسمى واجهة الموجة أو صدر الموجة (wave front) والمبدأ الذى يسمى الآن مبدأ هايجنز-فريزنل Huygens- Fresnel principle ينص على:

عند أى لحظة تكون الأجزاء غير المحتجبة من واجهة الموجة مصدر لمويجات ثانوية لها نفس طول الموجة مثل الموجة الأصلية، وهذه المويجات الثانوية تنتشر لتعطى واجهة موجة جديدة (شكل ٤-١).



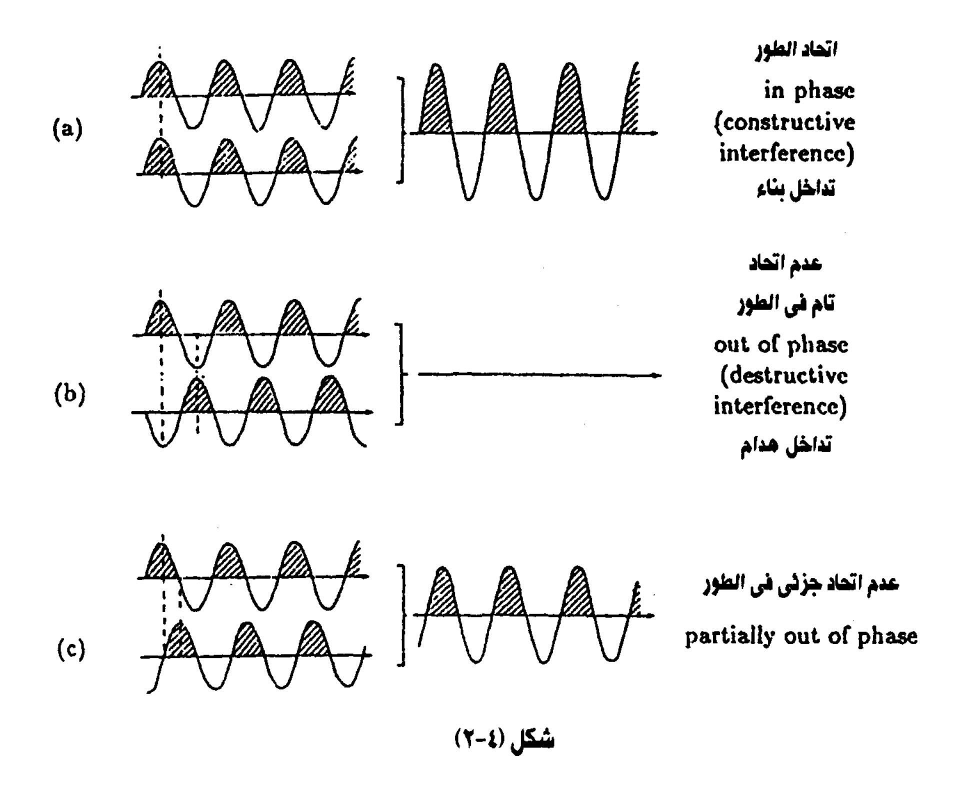
شكل (٤-١)

وشكل الأشعة المشتتة بواسطة أى مصدر يسمى شكل الحيود له وعندما تكون هذه المصادر كبيرة مقارنة بطول موجة الضوء الساقط عليها فإنه يحدث ظلالا حادة لحد ما كما هو متوقع حيث يعتبر الضوء يسير فى خطوط مستقيمة، ولكن إذا كانت قيمة طول الموجة للضوء وحجم المصدر فى نفس المدى تقريبا فإن قدرا من الضوء يُرى وقد انتشر فى المساحة المتوقع أن تكون فى الظل. يبدو هذا التأثير واضحا عندما يمر الضوء خلال شقوق ضيقة أو يمر بحافة مصدر معتم وعلى سبيل المثال فقد لاحظ فرانسسكو ماريا جريمالدى Francesco Maria Grimaldi فى القرن السابع عشر أن الخيط الرفيع لا يلقى بظل حاد كما هو متوقع حيث تظهر أهداب (أو حواش) من شرائط متوازية معتمة ومضيئة عند حواف الظل وهذه الظاهرة سماها حيودا.

وتعبير الحيود يستخدم عندما تنطلق واجهة موجه فى خط مستقيم فى وسط متجانس ثم يحدث لمسارها ما يجعله يغير من اتجاهه ويجب الإشارة إلى أن هذا يختلف عن الانكسار الذى يعرف على أنه انحناء الضوء الحادث عندما تتغير طبيعة الوسط.

ويوضح شكل (٤-١) الحيود الحادث من انتشار الضوء عند ثقب والدوائر المنتشرة التى تتساوى المسافات البينية بينها تمثل القمم للموجات، وهذه القمم تقوى بعضها عندما تتقاطع والزوايا التى يحدث عندها تقوية (أشعة الحيود) موضحة بالأسهم ورتبة (order) الحيود هى عدد أطوال الموجات فى فرق المسار بين أشعة الحيود المنطلقة من الشقين (000 هو رتبة الشعاع الساقط الأساسى، 100 هى الرتبة الأولى وهكذا).

حدوث ظاهرة الحيود تكون بالضرورة نتيجة وجود اختلاف فى الطور بين موجتين أو أكثر، ويقال أن شعاعين متحدى الطور إذا كانت قيمة المجال الكهربى لهما لها نفس القيمة والاتجاه فى نفس اللحظة عند نفس النقطة فى اتجاه سير الموجه وتكون الأشعة غير متحدة الطور إذا كان الفرق فى المسار يساوى نصف طول الموجه وفى هذه الحالة يكون المتجه الكهربائى للأشعة إما يساوى الصفر أو يكون لهما متساوٍ فى القيمة ومتضاد فى الاتجاه وعلى هذا يلاشى أحدهما الآخر (شكل ٤-٢).



شكل (٤-٢)

ويمكن القول أن الأشعة تكون متحدة الطور تماما إذا كان الفرق فى المسار إما يساوى الصفر أو يساوى عددا صحيحا من أطوال الأمواج.

٤-٢ حيود الأشعة السينية من البلورات:

٤-٢-١ تشتيت الأشعة السينية بواسطة الذرات المفردة:

إذا حدث واعترض أحد الإلكترونات مسار موجة من الأشعة السينية فإنه يتذبذب نتيجة لتغير المجال الكهربى الدورى لأشعة إكس الساقط عليه ولكن لأن كل دقيقة مشحونة كهربيا تعتبر هى نفسها مصدراً لأشعة كهرومغناطيسية، وحيث إن الإلكترون تكون ذبذبته متحدة فى الطور مع أشعة إكس فإن الإلكترون يكون هو المصدر لأشعة كهرومغناطيسية لها نفس التردد وطول الموجه مثل الأشعة الأصلية.

بهذه الطريقة يمكن القول بأن الإلكترون يشتت أشعة إكس الأصلية والذرة تحتوى على أعداد كبيرة من الإلكترونات حول النواة موجبة الشحنة، ويمكن إهمال

علاقة النواة بعملية التشتت نتيجة كتلتها الكبيرة، أما الإلكترونات فكل إلكترون يقوم بعملية تشتت بمفرده، وعلى ذلك فإن الذرة ككل تشتت الأشعة لدرجة تعتمد على عدد الإلكترونات بها أى على العدد الذرى لها وشدة الأشعة المشتتة تتغير بتغير الاتجاه حيث تقل كلما زادت الزاوية بين الشعاع المشتت والشعاع الأصلى، كما سيتضح فيما بعد، ويمكن فى الوضع الحالى اعتبار أن الذرة هى مصدر نقطى لأشعة سينية مشتتة.

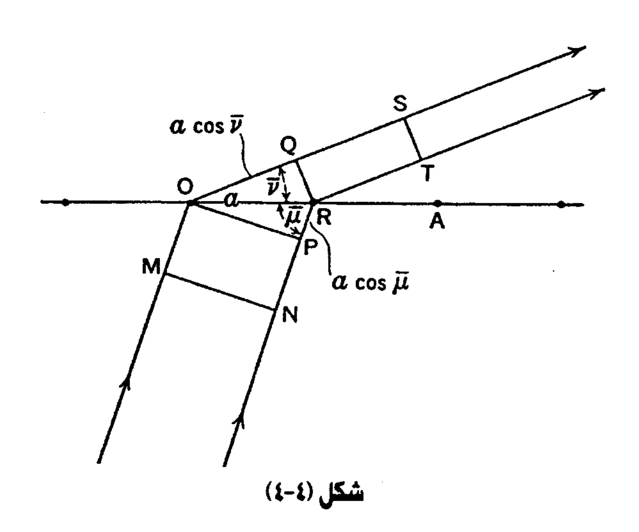
٤-٢-٢ تشتت الأشعة السينية بواسطة صف من الذرات:

يوضح شكل (٤-٣) مجموعة من واجهات الموجة لأشعة X مصطدمة بصف من الذرات بينها مسافات متساوية. تقوم كل ذرة بتشتيت الأشعة حيث تحدث حولها مجموعة أغلفة جديدة لموجات دائرية ويشكل كل خط ممتد من الأغلفة موجة متحدة فى اتجاه المماس المشترك، وهذا التشتت المتحد من الموجات يسمى حيودا، ومن الواضح أنه تنشأ واجهة موجة على امتداد المماس لكل خط يمر بواجهة الموجة المستديرة وهذه الموجة هى الشعاع الأصلى (direct beam) ويوضح الشكل أنه توجد مماسات أخرى لأوجه الموجات الدائرية أى أنه ستنشأ واجهات موجات حيود على امتداد أى مماس مشترك لأغلفة للموجات الدائرية الناتجة عن التشتت بواسطة صف من الذرات.

شكل (٤-٣)

٤-٢-٣ شروط حدوث الحيود بواسطة صف من الذرات:

سبق أن أوضحنا كيف أنه نتيجة الحيود يمكن أن تنشأ واجهة موجة على امتداد مماس مشترك لأغلفة الموجات الكروية المشتتة من صف من الذرات وهذه الموجه تمتد كشعاع عمودى على هذا المماس، ويمكن إعادة صياغة هذه العبارة بطريقة أخرى: إن شعاع الحيود ينتشر فى أى اتجاه بحيث إن مساهمة الموجات من ذرتين متجاورتين تكونان فى نفس الطور فى هذا الاتجاه. ويوضح شكل (٤-٤) واجهة موجة MN تتقدم نحو صف من الذرات



شكل (٤-٤)

وواجهة الموجة ST المتكونة نتيجة التشتت المتعاون بواسطة صف من الذرات، ولدواعى التبسيط نضع فى الاعتبار الذرتين R, O فقط، فلكى تكون الأشعة المشتتة من R, O فى نفس الطور فى الاتجاه OS لابد أن يكون طول المسار MOQS يزداد على طول المسار NPRT بعدد صحيح من طول الموجات، وحيث إن QS= RT, MO= NP فإن هذا يتطلب أن تكون OQ أطول من PR بعدد صحيح m من أطوال الموجات أى أن:

$$OQ - PR = m\lambda \qquad (4-1)$$

وإذا كانت a هى المسافة بين الذرات على طول الصف فإن:

$$\cos \bar{\nu} = OQ/a \qquad (4-2)$$

$$\cos \bar{\mu} = PR/a \qquad (4-3)$$

وبالتعويض عن قيم PR, OQ فى (4-2)، (4-3) نحصل على:

$$a \cos \bar{\nu} - a \cos \bar{\mu} = m \lambda$$

$$\therefore a \left(\cos \bar{\nu} - \cos \bar{\mu}\right) = m \lambda \qquad (4-4)$$

وهذه العلاقة يمكن تفسيرها كالآتى:

إذا كان عندنا صف من الذرات المسافات بينها a وكان شعاع من أشعة X له طول موجة λ يميل بزاوية $\bar{\mu}$ على صف الذرات فإن شعاع حيود سينبعث عن طريق التشتت المتعاون من صف الذرات واتجاه هذا الشعاع يكون:

$$\cos \bar{\nu} = \cos \bar{\mu} + \frac{m\lambda}{a} \qquad (4-5)$$

حيث m هى عدد صحيح.

والمعادلة (4-5) تعطينا الزاوية $\bar{\nu}$ من المرتبة رقم m.

وإذا كانت m= 0 فإنه من المعادلة (4-5) تكون:

$$\bar{\mu} = \bar{\nu}$$

٤-٢-٤ الحيود من مستوى من ذرات شبيكة بلورية:

الصورة الكمية لكيفية حدوث الحيود من شبيكة مستوية يمكن وضعها كالآتى:

شرط حدوث تشتت متحد فى الطور من الخط OA هو :

$$a \left(\cos \bar{\nu}_1 - \cos \bar{\mu}_1\right) = m \lambda \qquad (4-6)$$

وشرط حدوث التشتت متحد الطور من الخط OB هو :

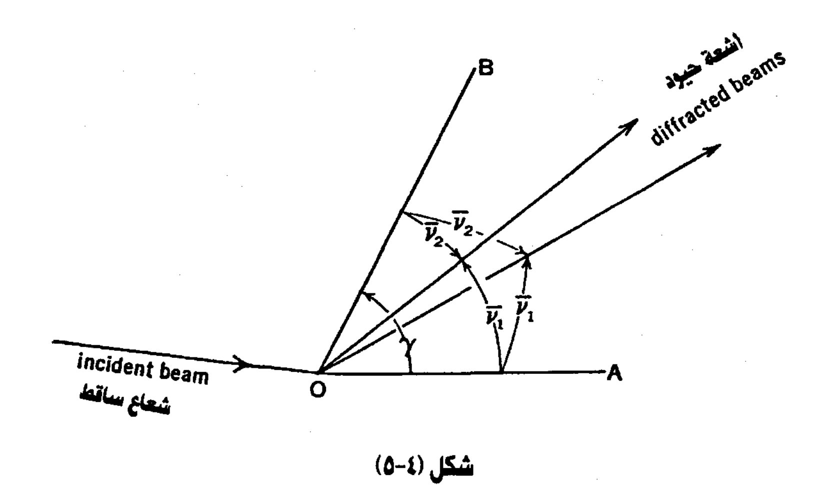
$$b \left(\cos \bar{\nu}_2 - \cos \bar{\mu}_2\right) = n \lambda \qquad (4-7)$$

وعندمـا يتحقق الـشرطان (4-6)، (4-7) فى نفس الوقت فإن التـشتت من مستوى الشبيكة كله يصبح أيضا متحدا فى الطور.

ويمكن كتابة المعادلتين (4-6)، (4-7) كالآتى:

$$\left.\begin{aligned} \cos \bar{\nu}_1 &= \cos \bar{\mu}_1 + \frac{m}{a}\lambda \\ \cos \bar{\nu}_2 &= \cos \bar{\mu}_2 + \frac{n}{b}\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (4-8)$$

الجانب الأيسر من هاتين المعـادلتين الآنيتين هما جيوب التمام لشـعاع الحيود بالنسبة للـمحاور المائلة OA، OB والزاوية بينهمـا تساوى γ (شكل ٤-٥) أى أنه لكل قيـمة لطول الموجة ولقـيم الأعداد n، m يكون لأى شبـيكة مسـتوية فى أى وضع زوج من جيوب التمام لأشعة الحيود تحدد زوجا من الاتجاهات الحقيقية وهذا هو اتجاه أشعة الحيود للقيم n, m المعطاه.



شكل (٤-٥)

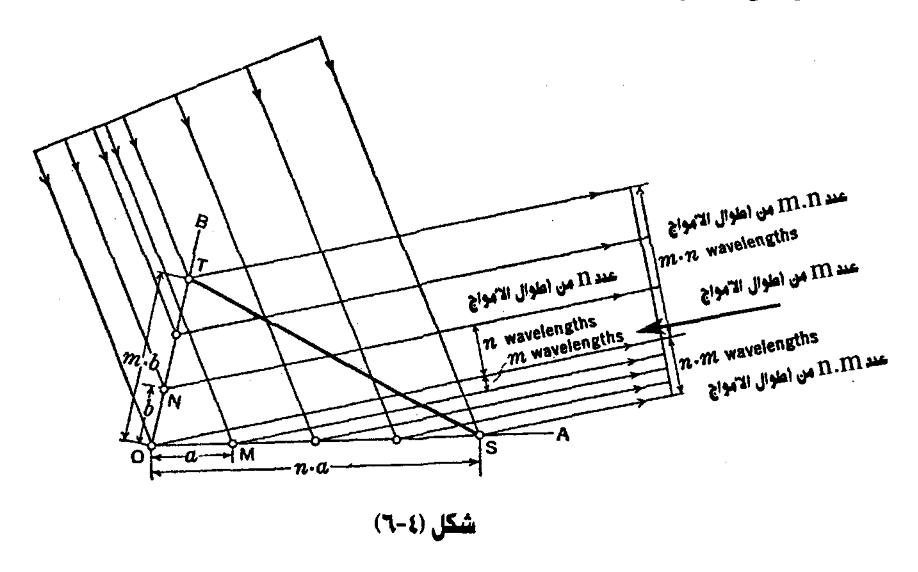
إلا أن قيم n ,m لا يمكن أن تزداد بلا حدود لأنه بزيادة قيمة m مثلا، فإننا سنصل إلى نقطة تكون قيمـة الجانب الأيمن من المعادلة أكبر من الواحـد الصحيح ويصبح حل المعادلة لقيمة $\cos\gamma$ غير ممكن.

والأعداد الصحيحة n، m تعرف على أنها معاملات شعاع الحيود فلكل قيم a , b , λ , $\bar{\mu}_1$, $\bar{u}_2$ توجد قـيم محددة ممكنة للمعـاملات n, m، أما إذا كانت

قيمة λ كبيرة جدا أو قيمة a،b صغيرة جدا فإن الجانب الأيمن من المعادلة (4-8) يصبح أكبر من الواحد الصحيح، وفى هذه الحالة لا يوجد حل للجانب الأيسر من المعادلة.

٤-٢-٥ انعكاس الأشعة السينية The Reflection of X- rays

يمكن التعبير عن حدوث الحد الأعلى للحيود Diffraction maximum ليس فقط بدلالة الاتحاد بين مراتب الحيود من خطوط المحاور ولكن أيضا بدلالة الانعكاس من خطوط الشبيكة (وفى حالة الحيود من شبيكة فى الفراغ بدلالة الانعكاس من مستويات الشبيكة).



شكل (٤-٦)

فى شكل (٤-٦) يسقط شعاع من الأشعة السينية على شبيكة مستوية حيث يحدث الحيود فى مستوى الشبيكة. الخط OA فى الشبيكة يحدث الحيود فى المرتبة m والخط OB يحدث الحيود فى المرتبة n وهذا يعنى أنه بين الأشعة المشتتة بواسطة الذرتين المتجاورتين O, M يكون فرق المسار يساوى m وبين الذرتين O, N يكون الفرق n من أطوال الموجات.

على ذلك فإن فرق المسار بين الموجة المشتتة من النقطة O وتلك المشتتة من النقطة S التى تبعد عن O مسافة n. a يكون مساويا n. m من أطوال الموجات

وبالمثل الموجة المشتتة من النقطة T التى تبعد مسافة عن O قدرها m. b يكون فرق المسار بينهـا وتلك المشتـتة من النقطة O مسـاويا لعدد m. n من أطوال الأمواج، وحيث إن النقطتين T, S يشتـتان الموجات بحيث يـكون الفرق فى الطور بين كل منهـمـا ونقـط الأصـل نفـس عدد أطـوال الأمواج وهو m. n فإنهـما يشتـتان الموجات بحيث تكونان متـحدتين فى الطور، وحيث إن الذرتين T, S يقعان على خط فى الشبـيكة البلورية يقطع المحاور على مسـافات m, n فإن معـاملاته تكون $(m\,n) \approx \left(\frac{1}{n}, \frac{1}{m}\right)$ وحيث إن طول المسـار من واجهة موجـة قبل الحيود إلى واجـهة موجـة بعد الحـيود يختلف بفـارق عددى من أطوال الموجـات يساوى صـفرا من الشعاعين المشتتين من T, S وفى الواقع للأشعة المشـتتة من كل الذرات على الخط ST فتكون أشـعة الحـيود من الخط ST لا تعانى مـن أى تغييـر فى الطول الكلى لذلك يبدو الخط وكأنه يعكس الأشعة.

٤-٢-٦ الحيود من صفوف ذرات شبيكة بلورية فى ثلاثة أبعاد:

الحيود من شبيكة بلورية فى ثلاثة أبعاد يمكن أن يعامل تحليليا بنفس الطريقة التى أتبعـت فى حالة الشبـيكة فى بعدين فـإذا كانت a، b، c هى المسـافات بين الذرات على امتداد المحاور الثلاث OA، OB، OC فإن شروط حدوث تشتت من هذه الصفوف هى مثيلة بتلك الموضحة فى (4-6)، (4-7).

$$a\left(\cos \bar{v}_1 - \cos \bar{\mu}_1\right) = m\,\lambda ,$$ وذلك بالنسبة للصف OA

$$b\left(\cos \bar{v}_2 - \cos \bar{\mu}_2\right) = n\,\lambda , \qquad (4-9)$$ وذلك بالنسبة للصف OB

$$c\left(\cos \bar{v}_3 - \cos \bar{\mu}_3\right) = p\,\lambda$$ وذلك بالنسبة للصف OC

وهذه هى الشـروط التى وضعـها لاوى Laue لحدوث الحـيود من البلورات وتسمى Laue equations (معـادلات لاوى) فلكى يحدث حيـود للأشعة السـينية فلابد لهذه الشروط الثلاثة أن تتحقق فى نفس الاتجاه وفى نفس الوقت.

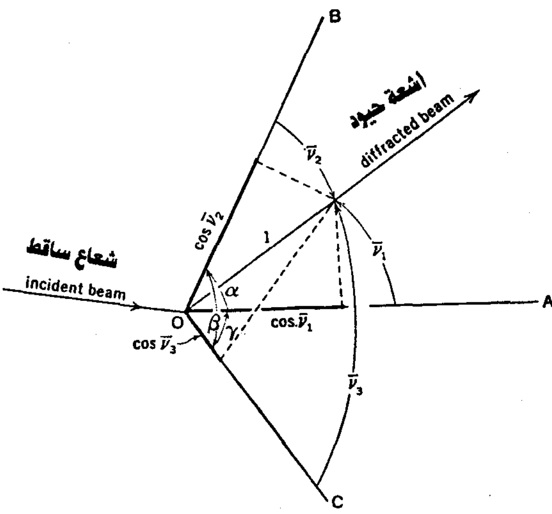
وهذه العلاقات (4-9) يمكن أن توضع كالآتى:

$$\cos \bar{\nu}_1 = \cos \bar{\mu}_1 + \frac{m\lambda}{a} \quad ,$$

$$\cos \bar{\nu}_2 = \cos \bar{\mu}_2 + \frac{n\lambda}{b} \quad , \qquad (4-10)$$

$$\cos \bar{\nu}_3 = \cos \bar{\mu}_3 + \frac{p\lambda}{c}$$

واتجاه شعاع الحـيود يعَّرف بالقيم $\cos \bar{\nu}_1$, $\cos \bar{\nu}_2$, $\cos \bar{\nu}_3$ التى تنسب إلى نظام الإحـداثيـات المائل OC, OB, OA (شكل ٤-٧) فلكى يحـدث تشـتت متعاون فى اتجاه مـا فلابد أن كلا من الاتجاهات المحددة فى (4-10) تكون واحدة، وحيث إن الزاوية $\bar{u}$ بين الشعاع الساقط وصفوف الـذرات متغيرة ،فإنه فى الإمكان التحكم فى هذا المتغير بحيث تصبح الزوايا $\bar{\nu}$ محددة لاتجاه واحد، وفى هذه الحالة تصبح صفـوف الشبيكة كلها فى وضع يسمح لهـا بتشتيت الأشعة السـينية بحيث تكون فى نفس الطور فى هذا الاتجاه وبذلك يحدث الحيود. وفى حالة الشبيكة فى الأبعاد الثلاثة يمكن توضيح أنه كما يحدث فى حـالة الشبيكة فى بعدين فإنه عندما يحدث حيـود فى المرتبة m للصف OA وفى المرتبة n للصف OB وفى المرتبة P للصف OC فـإن ذلك يكون مكافـئاً لانعكـاس الشعـاع السـاقط بواسطة الذرات للمستوى mnp.



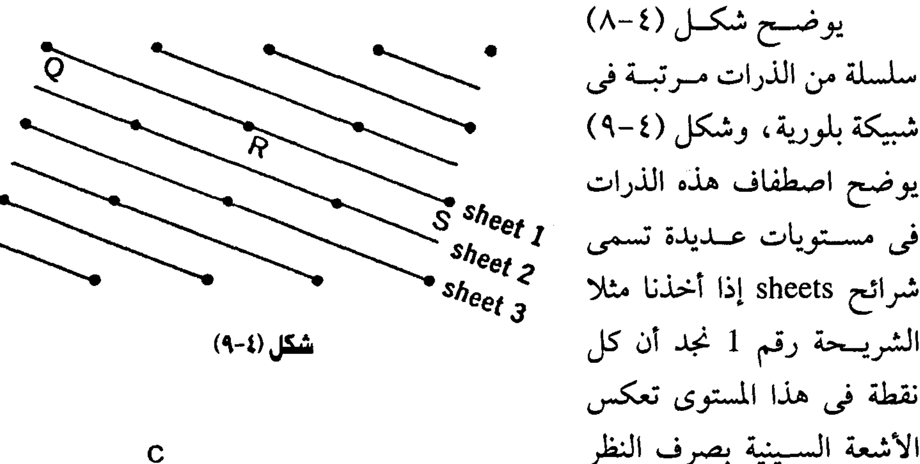
شكل (٤-٧)

٤-٣ قانون براج Bragg's Law

كانت وجهة النظر التى اتخذت فى التعامل مع ظاهرة حيود الأشعة السينية من شبيكة بلورية هى أن ما يحدث ما هو إلا حيود متعاون من صفوف من الذرات لا تقع فى مستوى واحد، وقد وضح أن الظاهرة كلها تكافئ عملية انعكاس متعاون من مستويات من الذرات، ولدواعى التبسيط فإن الاتجاه أصبح معاملة ظاهرة حيود الأشعة السينية من البلورات على أنها انعكاس متعاون للأشعة من مستويات البلورة.

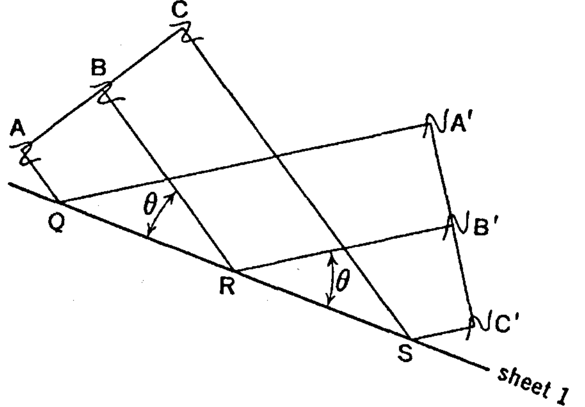
شكل (٤-٨)

يوضح شكل (٤-٨) سلسلة من الذرات مرتبة فى شبيكة بلورية، وشكل (٤-٩) يوضح اصطفاف هذه الذرات فى مستويات عديدة تسمى شرائح sheets إذا أخذنا مثلا الشريحة رقم 1 نجد أن كل نقطة فى هذا المستوى تعكس الأشعة السينية بصرف النظر عن زاوية السقوط θ.



شكل (٤-٩)

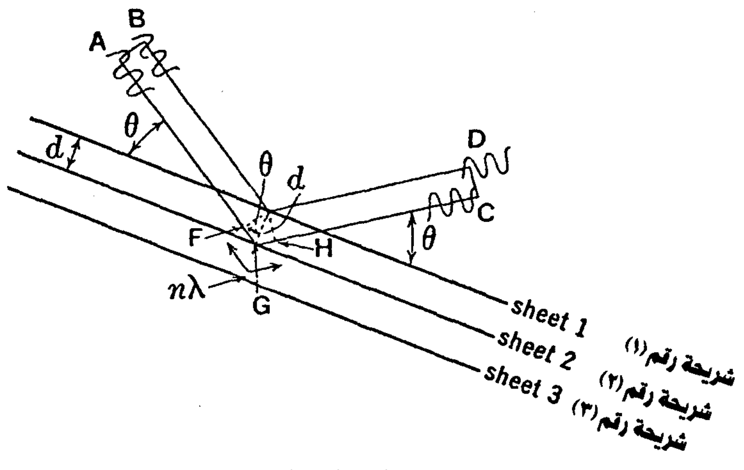
فى الشكل (٤-١٠) تكون أشعة X فى نفس الطور على طول واجهة الموجه ABC حيث تتشتت بواسطة الذرات S, R, Q والعديد من الأشعة CS, BR, AQ يمكن أن تتحد بعد



شكل (٤-١٠)

التشتت لتكون واجهة جديدة؛ وذلك إذا افترضنا أنها متحدة فى الطور مع بعضها. هذا يعنى أن المسارات CSC', BRB', AQA' تحتوى على نفس العدد من أطوال الموجات، أى أن AQA'= BRB'= CSC' وهذا يمكن حدوثه فقط بالانعكاس من المستوى QRS. وعلى ذلك فإذا سقطت أشعة X على مستوى من الذرات بأى زاوية θ فإنه يمكن أن يحدث لها حيود بالطريقة التى تتبع قوانين الانعكاس للضوء (ويجب ملاحظة أن تساوى المسارات الضوئية ACA'= BRB'= CSC' ينطبق ليس فقط للنقاط S, R, Q فى المستوى ولكن لكل النقاط، أى أن أية نقطة فى المستوى يمكن أن تعمل كنقطة انعكاس تساهم فى بناء واجهة الموجه A' B' C' إذا كانت توجد ذرة فى هذا المكان لتشتت الأشعة، أى أن قدرة مستوى الذرات لعكس أشعة X لا تعتمد على الترتيب المنتظم للذرات فى المستوى الذرى لهذا المستوى).

لا يكفى معرفة أن الذرات لأى مستوى بمفرده تعكس الأشعة السينية عند كل الزوايا Q ولا يجب فقط أن تكون الذرات من كل مستوى (شريحة2، شريحة3) تعكس الأشعة ولكن أيضا يجب أن يكون هناك تعاون فى انعكاس الأشعة أى لا يجب أن يؤدى الأمر إلى حدوث تداخل هدّام، والشرط المطلوب توافره حتى لا تلاشى الانعكاسات من كل مستوى من الذرات بعضها البعض أى أن تكون الموجات المنفردة المنعكسة فى نفس الطور، وشكل (٤-١١) يوضح كيفية حدوث ذلك.



شكل (٤-١١)

إذا كانت الزيادة فى طـول المسار لكل مستوى من الذرات يسـاوى بالضبط عددا صحيحا من أطوال الموجات فإن كل الموجات المنعكسة تصبح فى نفس الطور ثانيةً على طول الواجهة DC والموجات من كل مستوى تقوى بعضها بعضا.

من الواضح أن الزيادة فى طول المسار للشريحة رقم 2 هو FGH وهذا يجب أن يساوى عدد صحيح من أطوال الموجات فإذا كان n هو عدد صحيح.

$$\therefore \; n\,\lambda = FGH \qquad (4-11)$$

وحيث إن المسار AGC هو شعـاع منعكس وأن الشعاع السـاقط والمنعكس كليهما يماثل ويساوى الآخر كذلك فالزيادة فى المسار يمكن أن تنقسم نصفين:

$$\therefore \; \frac{n\,\lambda}{2} = FG \qquad (4-12)$$

وواضح من الشكل (٤-١١) أن الطول FG يرتبط بالمسافـة البينية d وزاوية الميل θ بالعلاقة:

$$\therefore \; \sin\theta = \frac{FG}{d} \qquad (4-13)$$

وبالتعـويض عن قيـمة FG من (4-12) فى (4-13) نحـصل على العلاقـة الهامة:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \qquad (4-14)$$

وهذا ما يسمى قانون براج ويكتب:

$$2d\,\sin\theta = n\,\lambda \qquad (4-15)$$

وهو يعطى الزاوية التى عـندها يحدث انعكاس مـتـعاون من كل الشـرائح لمجموعة مستويات لها مسافة بينية d.

وحيث إن $\sin \theta$ لا يمكن أن تزيد قيمتها عن الواحد الصحيح فإن قانون براج (4-14) يوضح أن $n\lambda$ لابد وأن تكون أقل من $2d$، وحيث إن أقل قيمة للعدد n هى الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث حيود عند زاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ أى امتداد الشعاع الساقط تكون دائما 2θ) هو $\lambda < 2d$.

فإذا كانت $d \leq 3\text{Å}$ فإن λ لن تزيد عن $6\ \text{Å}$ أى أن البلورات لا يمكن لها أن تستخدم لحيود الأشعة فوق البنفسجية مثلا حيث تكون $\lambda = 5000\ \text{Å}$ ويمكن كتابة قانون براج كالآتى:

$$\lambda = 2\ \frac{d}{n}\ \sin\theta \qquad (4-16)$$

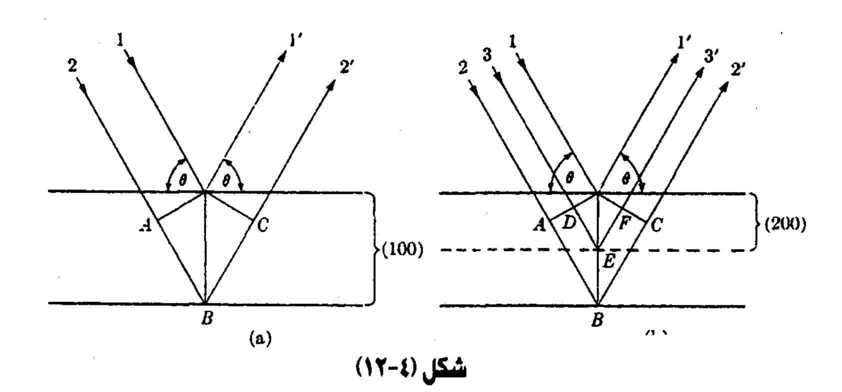
$$\therefore \lambda = 2\ d'\ \sin\theta \qquad (4-17)$$

حيث:

$$d' = d/n$$

وحيث إن معامل λ هو الوحدة فإنه يمكن اعتبار أى انعكاس مهما كانت رتبة (order) على أنه من المرتبة الأولى، غير أن المستويات منها لها مسافة بينية تساوى $\frac{1}{n}$ من المسافة البينية السابقة.

وشكل قانون براج رقم (4-17) هو المستخدم عادة حيث يوضح (شكل ٤-١٢) أن الانعكاس ذا المرتبة الثانية من المستوى (100) يجب أن يكون له



شكل (٤-١٢)

فرق فى المسار يساوى ABC بين مستويين متتاليـين من مجموعة المستويات (100) ويكون هذا الفرق مساويا لعدد صـحيح من أطوال الأمواج حتى إذا لم يكن توجد ذرات بين المستويات (100) فإنه يمكننا تخيل ذلك.

من شكل (٤-١٢) نجد أن الخط الـنقطى الذى يقع فى منتصف المسـافة بين مجموعة المستويات (100) يكوِّن جزءا من مجموعة المستويات (200) حيث يكون الفرق فى المسار DEF مساويا فقط لطول موجة واحد، وعلى هذا يمكن اعتبار هذا الانعكاس هو انعكاس من المرتبة الأولى للمستوى (200).

وبالمثل الانعكاسات (300)، (400) وغيـرها فهى تكافئ الانعـكاسات من المرتبة الثـالثة والرابعة وغيرهـا من المستوى (100) وبصفة عـامة فإن الانعكاس ذا المرتبة n من أى مستوى $(h\,k\,\ell)$ له مسافة بينية d يمكن أن يعتبر انعكاسا من المرتبة الأولى من المستوى $(nh\ nk\ n\ell)$ ذى المسافة البـينية $d' = d/n$ وعلى هذا يمكن كتابة قانون براج كالآتى:

$$2d_{(hk\ell)}\ \sin\theta = \lambda \qquad (4-18)$$

٤-٣-١ الفرق بين الانعكاس والحيود:

ربما يبـدو أن حيود الأشـعة السـينية بواسطة البلورات وأن انعكـاس الضوء المرئى بواسطة المرايا مـتشابهـان إلى حد بعـيد حيث إنه فى كلتـا الظاهرتين تكون زاوية السقوط مساوية لزاوية الانعكاس، ولكن الحـيود والانعكاس يختلفان أساسا فى ثلاث نقاط على الأقل.

١- يتكون شعاع الحـيود من البلورة من الأشعة المشـتتة من كل الذرات فى البلورة بينما يحدث الانعكاس للضوء المرئى من طبقة رقيقة من السطح فقط.

٢- حيود الأشعة السينية وحـيدة الموجة يحدث فقط عند زوايا السقوط التى تحقق قـانون براج بينما يحدث الانعكاس للـضوء المرئى عند أية زاوية سقوط.

٣- إن انعكاس الضوء المرئى بواسطة مرآة جيدة يكون تقريبا ذا كفاءة تساوى 100% بينما أن شدة شعاع الحيود للأشعة السينية تكون متناهية فى الصغر بالنسبة لشدة الشعاع الساقط.

وبالرغم من ذلك فنحن نتحدث دائما عن مستويات الانعكاس والأشعة المنعكسة عندما نعنى مستويات الحيود وأشعة الحيود.

٤-٤ الشبيكة العكسية (المقلوبة) The Reciprocal Lattice

بما أن حيود الأشعة السينية بواسطة البلورة يمكن معاملته على أنه انعكاس بواسطة مجموعات من المستويات المتوازية فى البلورة لذلك أصبح من الأمور الهامة إيجاد طريقة للتعامل مع العديد من المستويات بميولها المختلفة وأحد الطرق التى استخدمت لحصر المستويات العديدة وميولها وكذلك المسافات البينية لها هو مفهوم الشبيكة العكسية (المقلوبة).

استخدم مفهوم الشبيكة العكسية أولا بواسطة Ewald وامتد استخدامه بواسطة برنال Bernal لوصف العلاقة بين التركيب البلورى وطيف الحيود والشبيكة المقلوبة هى شبيكة تخيلية فلكل شبيكة بلورية حقيقية يمكن بناء شبيكة تخيلية مقلوبة (عكسية).

لبناء شبيكة مقلوبة نأخذ أى نقطة من الشبيكة البلورية الحقيقية كمركز يرسم منه خطوط عمودية على كل مجموعة من المستويات البلورية الحقيقية، وبذلك تنشأ نقاط لشبيكة مقلوبة على مسافات تتناسب عكسيا مع المسافات البينية للمستويات الحقيقية، وهى تقع أيضا على مجموعات لمستويات متوازية وتكون معاملات ميلر $hk\ell$ للنقطة فى الشبيكة المقلوبة هى نفس المعاملات للمستويات فى الشبيكة الحقيقية التى تمثلها هذه النقطة.

وتبعد النقطة فى الشبيكة المقلوبة مسافة σ من المركز حيث $\sigma = k/d_{hk\ell}$ وتكون k كمية ثابتة تؤخذ مساوية لـ λ أو 1 .

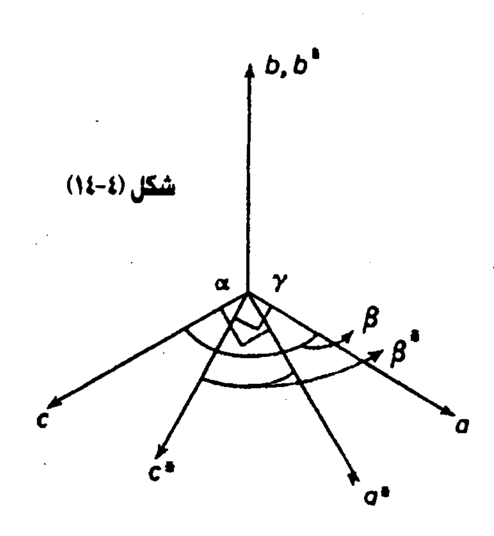
ويوضح شكل (٤-١٣) العلاقة بين شبيكة حقيقية فى بعدين وشبيكتها المقلوبة والشبيكة فى الأبعاد الثلاثة تتكون ببساطة من مستويات لشبيكات فى

بعدين تقع الواحدة فـوق الأخرى وتكون العلاقة بين هذه المستويات مـعتمدة على النظام البلورى.

كـما أنه مـن المعتـاد تسـمـيـة المحـاور والزوايا للوحـدة البنائيـة للشـبـيكة الحـقيـقيـة $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ وفى حـالة الشبـيكة المقلوبة تسمى $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ كـذلك يسـمى الحـجم فى حالة الشـبيكة الحـقيقـية V وفى حـالة الشبـيكة المقلوبة V^* والعـلاقة بين الوحـدة البنائيـة الحقيـقيـة والمقلوبة تعتمد على النظام البلورى، فإذا كانت $\alpha = \beta = \gamma = 90$ فإن محاور الوحدة الحـقيقية والمقلوبة تكون منطبقة على بعـضهـا وفى حالة النظام أحـادى الميل Monoclinic عندمـا تكون $\alpha = \gamma = 90$ $\beta \neq$ فيكـون المحور -b فقط مـتفـقا مع مقلوبة (شكل ٤-١٤).

شكل (٤-١٣)

وفى حــالـة النظام ثلاثـى الميل Triclinic فـلا ينطـبق أى من المحـاور الحقيقـية مع المحاور المقلوبة (إلا إذا كان ذلك بطريق الصـدفة) يحـتوى الجـدول (٤-١) على معـاملات توضح العـلاقة بين معاملات الشبيكة الحقيقية والمقلوبة.



شكل (٤-١٤)

العلاقة الأساسية بين أطوال محاور الوحدة البنائية للشبيكة الحقيقية والمقلوبة تتضح من تعريف الشبيكة المقلوبة وهى:

$$a^* = k/d_{(100)} \quad , \quad b^* = k/d_{(010)} \quad , \quad c^* = k/d_{(001)} \qquad (4-19)$$

d هى المسافة البينية بين المستويات يمكن أن تساوى أو لا تساوى طول المحور الحقيقى معتمدة على النظام البلورى وإذا كانت $k = \lambda$ وهو طول موجه الأشعة المستخدمة فى عملية الحيود فإن أطوال المحاور a^*, b^*, c^* تكون بدون وحدات dimensionless.

جدول (٤-١)

$$a^* = \frac{b\ c\ \sin\alpha}{V} \quad , \quad b^* = \frac{a\ c\ \sin\beta}{V} \quad , \quad c^* = \frac{a\ b\ \sin\gamma}{V}$$

$$a = \frac{b^* c^* \sin\alpha^*}{V^*} \quad , \quad b = \frac{a^* c^* \sin\beta}{V^*} \quad , \quad c = \frac{a^* b^* \sin\gamma^*}{V^*}$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\ \cos\beta\ \cos\gamma}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^* \cos\beta^* \cos\gamma^*}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma} \quad ; \quad \cos\beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$$

$$\cos\alpha = \frac{\cos\beta^* \cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^* \sin\gamma^*} \quad ; \quad \cos\beta = \frac{\cos\alpha^* \cos\gamma^* - \cos\beta^*}{\sin\alpha^* \sin\gamma^*}$$

$$\cos\gamma = \frac{\cos\alpha^* \cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^* \sin\beta^*}$$

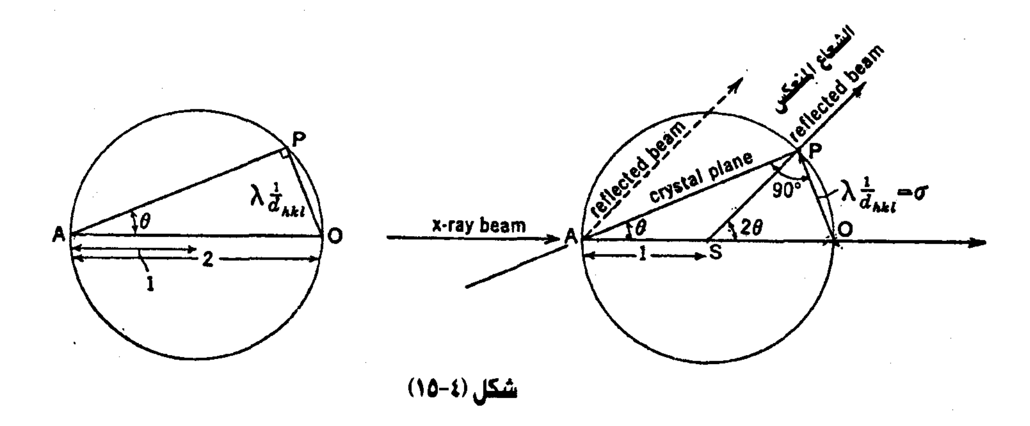
٤-١-٤ التفسير الهندسى لقانون براج:

Geometrical Interpretation of Bragg's Law

مفهـوم الشبيكة المقلوبة وَفَّرَ طريقـة سهلة وذات كفاءة للتـعامل مع المشاكل الناشئة من ظاهرة حيود الأشعـة السينية من البلورات، فقانون براج يمكن أن يكتب بالطريقة:

$$\sin\theta = \frac{\frac{\lambda}{d(hk\ell)}}{2} \qquad (4-20)$$

والتفـسير الهـندسى المباشر لهـذه المعادلة مبـين فى شكل (٤-١٥) حيث θ الزاوية بين قطر دائرة نصف قطرها 1 وخط واصل لنقطة فى شبـيكة عكسيـة فى نهاية متجه قيمته $\lambda / d(hk\ell)$.



شكل (٤-١٥)

وهذا التفسير الهندسى هو عبارة عـن شكل متجهى له بعض الخواص الهامة تتمثل فى الآتى:

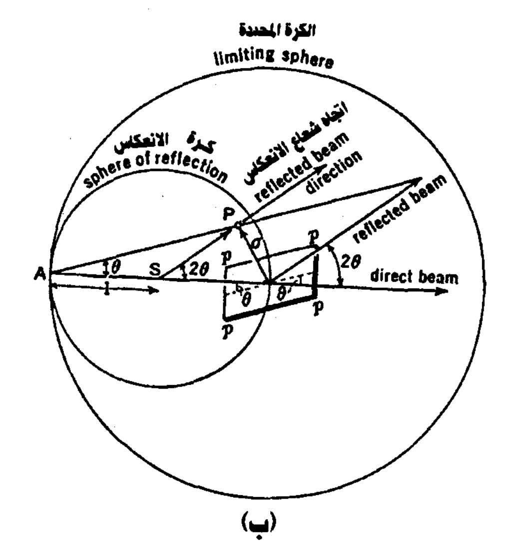
أ - يمثل الخط AO اتجاه أشعة X، AP ميل المستوى البلورى العاكس حيث إنه يصنع زاوية θ مع AO.

ب- حيث إن OP عمودى على المستوى AP فهو إذن اتجاه المتجه من المركز إلى النقطة P فى الشبيكة المقلوبة التى تمثل المستوى الذى له ميل AP.

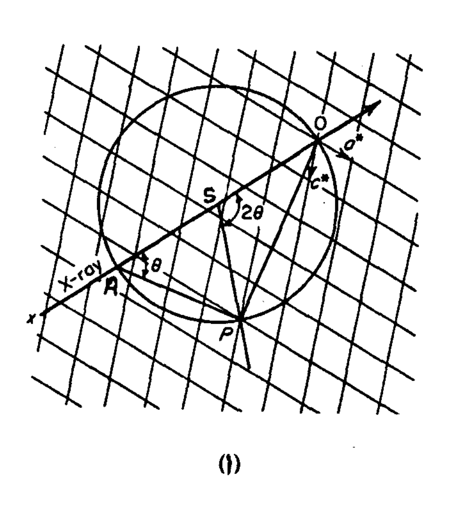
جـ- حيث إن OP بنى أساسا مساو للمتجه $\lambda / d(hk\ell)$ فإن OP حقيقة يمثل متجه الشبيكة المقلوبة فى الطول (إذا كانت $k = \lambda$) وكذلك فى الاتجاه بالنسبة لشعاع أشعة X.

د - حيث إن الزاوية OSP تساوى 2θ فإن SP هو المتجه من مركز الدائرة إلى نقطة الشبيكة المقلوبة $P_{hk\ell}$ يمثل اتجاه الشعاع المنعكس.

فى أى تجربة يكون طول الموجة λ ثابتا واتجاه الشعاع AO كذلك ثابتا ويكون المتغير فى تجربة الحيود من البلورة هو المسافة بين المستويات $\ell d_{(hk\ \ell)}$ وكذلك وضع المستوى $(hk\ \ell)$. ويوضح الشكل (٤-١٦) أن عملية الحيود تحدث فقط عندما يكون وضع البلورة بحيث تكون نقطة الشبيكة المقلوبة P ملامسة لمحيط الدائرة S التى لها نصف قطر يساوى الوحدة وعندما يحدث ذلك ينبعث شعاع حيود فى الاتجاه SP. هذا يسمح فقط لنقاط الشبيكة المقلوبة التى تكون قيمة σ لها أصغر من العدد 2 أن تحدث انعكاسا. والمحل الهندسى لهذه النقط هو النقاط المحصورة داخل كرة لها نصف قطر يساوى العدد 2 تسمى الكرة المحدِّدَة The Limiting Sphere (شكل ٤-١٦) أما الكرة التى نصف قطرها يساوى الوحدة فتسمى كرة الانعكاس Reflecting Sphere.



(ب)



(أ)

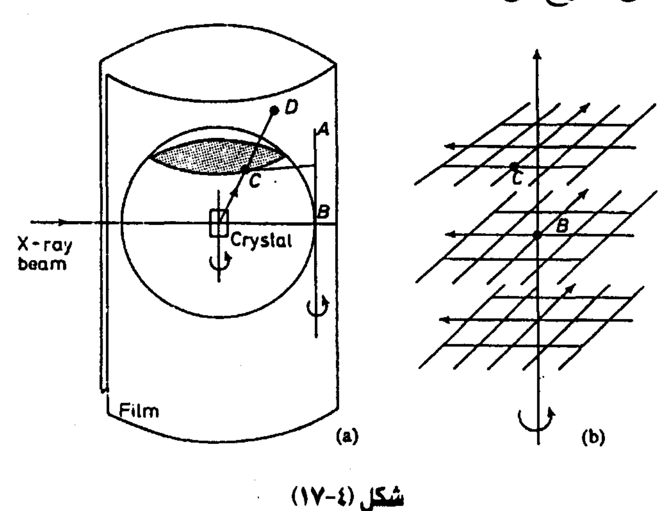
شكل (٤-١٦)

٤-٤-٢ الشبيكة المقلوبة وحيود الأشعة السينية:

The Reciprocal Lattice and Diffraction of x- rays

يوضح شكل (٤-١٧) بلورة تدور حول محور عمودى على شعاع لأشعة x إذا تصورنا كـرة ذات نصف قطر يساوى الوحدة بـنيت حول البلورة المتمـركزة فى مركزها فإنه يمكن وصف الحيود أى الانعكاس من مستوى فى البلورة كالآتى:

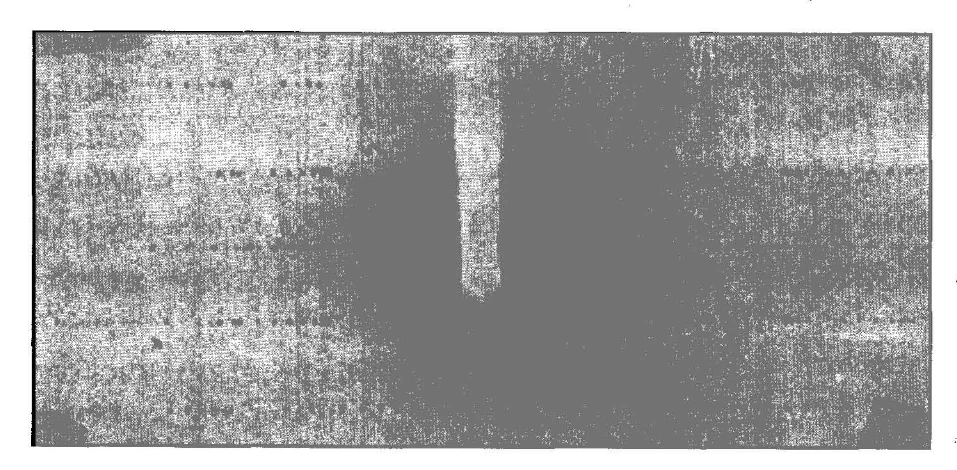
النقطة B التى تمثل النقطة التى يمر بها الشعاع الساقط عند خروجه من الكرة يمكن أن نعتبـرها مركز الشبيكة المقلوبة. وعند دوران البلورة حـول محورها تدور الشبـيكة العكسية حول مـحور يمر بالنقطة B مواز لمحـور الدوران، وكلما قطعت نقطة C مثلا فى الشبيكة المقلوبـة سطح الكرة ينبعث شعاع منعكس من البلورة يمر بنقطة الشبيكـة المقلوبة الملامسة لسطح الكرة ثم يسقط على لوح فـوتوغرافى حيث يكون موضوع (مثلا) فى شكل أسطوانة لها محور متطابق مع محور دوران البلورة حيث يسجل على اللوح فى النقطة D.



شكل (٤-١٧)

ويوضح الشكل منظرا جانبيـا للشبيكة التى تدور حول نفسهـا حيث يحتوى كل مستوى (layer) فى بعدين على شبكة من الـنقاط سوف تمر بسطح الكرة فى مـقطع دائرى وإذا وصلت كل النقـاط التى تمر بسطح هذا المقـطع الدائرى بالبلورة فإنه سـينشأ مخـروط من أشعة مـختلفة لكل مـستوى من الشبـيكة المقلوبة. هذه المخروطات هى مخروطات للأشعة المنعكسة ستقع لتسجل على الفيلم الفوتوغرافى

المحيط بالبلورة ويمكن تصور أن كل نقط الشبـيكة المقلوبة فى المستوى الواحد التى تقع على مخروط واحـد سوف تسجل على الفيلم فى نقط تقع على خط مسـتقيم أفقى إذا مـا بسط الفيلم الفوتوغـرافى المطوى على شكل أسطوانة (شكل ٤-١٨) عـملية وصف حـيود الأشـعة السـينيـة من البلورة بدلالة الشـبيكة المقلوبة وكـرة الانعكاس لها تطبيـقات هامة فى تفسيـر البيانات على الأفلام الفوتوغـرافية وعلى سبيل المثال من الممكن معـرفة إحداثيات ميلر $hk\ell$ للانعكاسات التى تظهر كنقاط على الأفلام التى تسمى أفلام فايزنبرج كما سيتضح فيما بعد.



شكل (٤-١٨)

٤-٥ حيود الإلكترونات والنيوترونات Electron and Neutron Diffraction

كما أن شعاع الأشعـة السينية له طبيعة مزدوجة حيث يعامل كمـوجة وكدقيقة فإنه بالطريقة العكسـية يكون لفيض من الدقائق خواص الموجات؛ ولـهذا فمثل هذا الفيض من الدقائق يمكن أن يحدث له ظاهرة الحيـود من ترتيب منتظم لمراكز تشتيت وهذا ما تكهن به ديبروجلى سنة ١٩٢٤ وأثبت عمليا بـواسطة دافيسون وكرامر سنة ١٩٢٧ فى حالة الإلكترونات، وبواسطة فون هالبان وبريسويرك سنة ١٩٣٦ فى حالة النيوترونات والموجات المصاحبة لفيض من الدقائق يكون لها طول مساو للمقدار:

$$\lambda = h/mv \qquad (4-21)$$

حيث h ثابت بلانك، mv هى كمية الحركة لهذه الدقائق (m هو وزن الدقيقة، v هى سرعتها).

فإذا سقط فيض من الدقائق على بلورة فإنه يحدث حيودا حسب قانون براج كما يحدث فى حالة الأشعة السينية وفى هذه الحالة يمكن التكهن باتجاه شعاع الحيود باستخدام هذا القانون وحساب طول الموجه المصاحبة من المعادلة (4-21). وقد ثبت أن كلا من الإلكترونات والنيوترونات دقائق ذات فائدة فى دراسة تركيب المواد الصلبة باستخدام ظاهرة الحيود ووجد أن لهذه التقنية تطبيقات كثيرة فى مجال دراسة المعادن وفيزياء وكيمياء المواد الصلبة، والفرق بين حيود الأشعة السينية والإلكترونات والنيوترونات من البلورات أن هذه التقنيات تكمل بعضها البعض بدرجة كبيرة كل منها يعطينا معلومات معينة لا تعطيها التقنيات الأخرى.

٤-٥-١ حيود الإلكترونات:

يمكن الحصول على فيض من الإلكترونات السريعة بطرق مماثلة للحصول على الأشعة السينية من الأنابيب وطول موجة الموجات المصاحبة للإلكترونات تعتمد على فرق الجهد المستخدم حيث إن طاقة الحركة للإلكترونات تعطى بالمعادلة:

$$\frac{1}{2}\, m\, v^2 = e\, V \qquad (4-22)$$

حيث e هى شحنة الإلكترون، V هو فرق الجهد

من (4–21)، (4–22) نجد أن λ تتناسب عكسيا مع V كالآتى:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

حيث تكون λ بالإنجستروم وتكون V بالفولت.

والمعادلة السابقة ينقصها بعض التصويبات النسبية عند استخدام الجهود العالية نتيجة لتغير كتلة الإلكترون مع السرعة. فإذا كان الجهد المستخدم يساوى 100 KV (مائة كيلو فولت) فإن طول الموجة المصاحبة للإلكترون (طول موجة

الإلكترون) تـكون حوالى 0.04 Å وهى أقـصر من طول مـوجة الأشعـة السينـية المستخدمة فى تجارب الحيود.

ويختلف حيود الإلكترونات عن حيود الأشعة السينية فى النقاط التالية:

١- أن الأشعة الإلكترونية تكون أقل فى قـدرتها على الاختراق من الأشعة السينيـة وهى تمتص بسهولة أكـثر بواسطة الهواء الـذى يعنى أن العينة المراد فحصها والفيلم الحساس الذى يسجل عليه شكل الحيود لابد وأن يكونا داخل الأنبوبة المفـرغة التى ينتج فيـها الشعـاع الإلكترونى، ولا يمكن الحصول علـى شكل الحيود النافذ إلا إذا كان سـمك العينة قليل جدا أى تكون على شكل رقائق أو شرائح. ويمكن الحصول على شكل حيود انعكاسى من العينات السميكة باسـتخدام تقنية معينة (glancing angle technique)، ولهـذا فـإن حيـود الإلكتـرونات يصلح لدراسـة طبقات الأسطح الرقيقة (حوالى جزء من مائة من الإنجستروم).

٢- إن الإلكترونات تتشتت بنسـبة أكبر كثيرا من الأشـعة السينية وعلى هذا فـإن شريحـة رقيـقة من المادة يمكـن أن تعطى شكل الحيـود فى وقت قصير.

٣- إن شدة تشـتت الإلكترونات تقل بزيادة الزاوية 2θ كمـا هو حادث فى حالة الأشعة السينية ولكن معـدل النقصان يكون بنسبة أكبر، وفى هذه الظروف بالإضافة لقصر طول موجة الأشعة الإلكترونية فإن هذا يجعل شكل الحيـود محددا بقيـمة للزاوية 2θ حوالى ±4° . وكل الدراسات التى تجرى فى الوقت الحالى تكون باستخدام الميكروسكوب الإلكترونى وبذلك يعـمل الجهـاز كمـيكرسكوب وجهـاز حيـود فى نفس الوقت وشكل الحيود يوضح لنا وضع البلورات (الحبيبات) تحت الاختبار.

وتطبيـــق آخر فى مجـال الحيـــود للإلكتـرونات ذات الطاقـة المنخفـضة (LEED) Low Energy Electron Diffraction وهو يجـرى باسـتـخدام أجـهـزة خاصة تعمل بجهـد تشغيل فى حدود 100 فولت، وبذلك تكون الإلكترونات لها

طاقة منخفضة لا تسمح إلا باختراق طبقة واحدة من الذرات على سطح العينة، وبذلك يكون شكل الحيود الناتج موضحا ترتيب هذه الطبقة من الذرات على السطح وهو غالبا ما يكون ترتيبا مختلفا عن ذلك الموجود داخل المادة، وهذه الدراسات تعتبر هامة فى تفهم ظاهرة مثل ظاهرة العوامل المساعدة فى التفاعل (Catalysis) .

٤-٥-٢ حيود النيترونات:

يمكن الحصول على تيار من النيوترونات من خلال فتحات فى مفاعل نووى، والنيوترونات فى مثل هذا الشعاع تكون لها طاقة حركة تمتد على مدى ملموس ولكن للحصول على شعاع من النيوترونات وحيد الموجة أى يتكون من نيوترونات لها نفس قيمة الطاقة فيمكن الحصول عليه بعد حيوده من البلورة، وبعد ذلك يمكن استخدامه فى تجارب للحيود فإذا كانت E هى طاقة الحركة للنيوترونات فيكون:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \qquad (4-23)$$

حيث m هى كتلة النيوترون (1.68×10^{-27} كيلو جرام)، v هى سرعته ومن المعادلات (4-21)، (4-23) يمكن استنتاج طول موجه الشعاع النيوترونى

$$\lambda = h/\sqrt{2mE} \qquad (4-24)$$

والنيوترونات الصادرة من المفاعل النووى يكون توزيع طاقتها الحرارية مثل ذلك التوزيع لجزيئات الغاز فى حالة اتزان حرارى. أى أنها تتبع قانون ماكسويل للتوزيع Maxwell distribution low، وعلى هذا فالنسبة الأكبر من هذه النيوترونات الحرارية Thermal neutrons لها طاقة حرارية تساوى KT حيث K هو ثابت بولتزمان Boltzmann's constant و T هى درجة الحرارة المطلقة. وإذا كانت هذه النسبة هى المختارة بواسطة البلورة فإنه بالتعويض عن E = KT ينتج:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \qquad (4-25)$$

وإذا كانت T فى حدود 300°K إلى 400°K فإن هذا يعنى أن λ تتراوح بين 1Å إلى 2Å أى أنها تكون فى حدود طول موجة الأشعة السينية.

وتجرى التجارب باستخدام جهاز حيود النيوترونات حيث تقاس شدة شعاع الحيود من العينة باستخدام عداد التناسب المملوء بغاز BF_3.

وحيود النيوترونات يختلف اختلافا كبيرا عن حيود الأشعة السينية والإلكترونات فى الآتى:

١- الشعاع النيوترونى يكون له قدرة نفاذية أكبر فإذا وضع لوح من الحديد سمكه 1cm فى مسار أشعة إلكترونية فإنه يمتصها بنسبة 100% وكذلك يمتص أشعة إكس التى طول موجتها 1.5 Å بنفس النسبة بينما يسمح بنفاذ 35% من شعاع نيوترونى طول موجته 1.5 Å.

٢- شدة تشتيت الأشعة النيوترونية تتغير تغيرا غير منتظم مع العدد الذرى Z للذرات المشتتة؛ فالذرات التى لها تقريبا نفس العدد الذرى يمكن أن يكون لها قدرة تشتت مختلفة كما أنه يمكن لبعض العناصر التى يكون لها أعداد ذرية قيمتها بعيدة عن بعضها البعض أن تشتت النيوترونات بنفس القدرة وأبعد من ذلك فإن بعض المواد الخفيفة مثل الكربون نجدها تشتت النيوترونات بقدرة أكبر من بعض المواد الثقيلة مثل التنجستين. وعلى ذلك فإنه يمكن تعيين التركيب باستخدام حيود النيوترونات لمواد لا يمكن تعيين تركيبها أو يكون من الصعب تعيينه باستخدام حيود الأشعة السينية أو حيود الإلكترونات، وعلى سبيل المثال ففى بعض المركبات التى تحتوى على ذرات كربون وأيدروجين ومادة ثقيلة فإن الأشعة السينية لا ترى ذرات الأيدروجين بسهولة نتيجة قدرتها الضعيفة على تشتيت الأشعة، بينما مواقعها فى الشبيكة البلورية يمكن تعيينه بسهولة باستخدام حيود النيوترونات.

النيوترونات أيضا يمكن أن تفرق فى أحوال عديدة بين عناصر تختلف أعدادها الذرية بقيمة الوحدة وهى العناصر التى تشتت الأشعة السينية بنفس القدرة تقريبا.

٣- النيوترونات لها عزم مغناطيسى صغـير وإذا كانت الذرة المشتتة هى أيضا لهـا عزم مغنـاطيسى فـإنه يحدث تفـاعل بين الاثنين ويؤثر ذلك على التشـتت الكلى. فى المواد التى لها ترتيب منتـظم لعزم الذرات (المواد الفرومغناطيـسية الفريمغناطيـسية ferromagnetic and ferrimagnetic) يمكن بواسطة حيود النيوترونات الكشف عن قـيم هذه العزوم واتجاهها فـقط؛ لذا فـإنه بواسطة حـيود النـيوترونات يمـكن دراسة التـركـيب المغناطيسى.



أسئلة على الفصل الرابع

١- عرف ما يأتى:

أ- الحيود. ب- الشبيكة المقلوبة.

ج- كرة الانعكاس. د - الكرة المحددة.

٢- اذكر قانون براج واشرح كيف يمكن استخدامه بدون العدد الصحيح n.

٣- كيف يمكن تفسير قانون براج هندسيا.

٤- ما هو الفرق بين الانعكاس والحيود من البلورات.

٥- ما هى أوجه الخلاف بين حيود النيوترنات وكل من حيود الأشعة السينية والإلكترونات.

✿ ✿ ✿ ✿ ✿

طرق تسجيل شكل الحيود

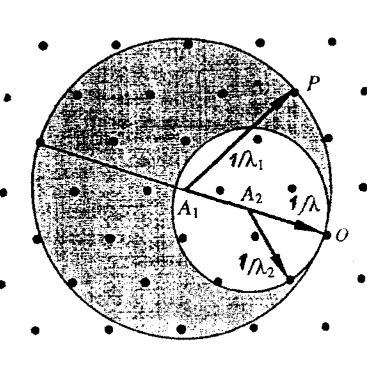
توجد طرق كثيـرة لتسجيل شكل الحيود تعـتمد على الشكل الذى توجد عليـه العينة إن كانت بلورة أحـادية أو مادة على شكل مسحوق وكـذلك على نوع الأشعة المستخدمـة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة.

٥-١ الحيود من البلورات الأحادية:

حـيود الأشـعة السـينية من الـبلورات الأحادية هو الطريقـة العملية الرئيسية لتعـيين التركيب البلورى والجزيئى وهى تشمل عددا من التقنيات باستخـدام دوران البلورة وتسجيل شكل الحيود بواسطة أفلام فوتوغـرافية أو مناقل goniometers بها عدادات لقـياس شدة الأشعة وتجميع البيانات.

٥-١-١ طريقة لاوى Laue Photograph

تستـخدم فى هذه الطـريقة بلورات أحـادية وتـكون الأشـعـة المستخدمة هى الأشعة ذات الطيف المســتــمــر (white radiation) واتجـاهها بالنسـبـة للبلورة اتجـاه ثابت، وكذلك تكون الـبلورة ثابتة فى مكانها وإذا افترضنا أن الأشعة المستخـدمة يختلف الطول الموجى لها بين λ_1 كنهـاية صغـرى، λ_2 كنهاية عظمى.



شكل (٥-١)

وحيث إن الشبيكة العكسية التخيلية تُرسم نِقاطها على أبعاد $\frac{k}{d}$ فإنه إذا كانت k وهى الكمية الثـابتة تساوى الواحد الصحـيح فإن دائرة الانعكاس فى هذه الحالة يكون نصف قطـرها $\frac{1}{\lambda}$ وبذلك فـإن الدائرتين المبـينتين فـى الشكل ذوات الأقطار $\frac{1}{\lambda_1}$ ، $\frac{1}{\lambda_2}$ هما دائرتى الانعكاس لحدود طولى الموجة المسـتخدمين وتكون المستويات التى تمثلها نـقاط الشبـيكة البلورية العكسية المحـصورة بين محـيطى الدائرتين هى المستويات التى تحقق قانون براج وهى التى يمكن أن تعطى انعكاسات.

وتوجد طريقـتان لتـصوير الحيـود بهذه الطريقة تعـتمـد على وضع المصدر بالنسبـة للبلورة والفيلم وفى كلتا الطريقتين يكـون الفيلم مستويا ويـوضع عموديا على الشعاع الساقط.

فى الطريقة النافـذة يوضع الفيلم خلف البلورة حـتى يمكن تسجيل الأشـعة المنعكسة فى الاتجاه الأمامى، وتسمى هذه الطريقة بالطريقة النافذة لأن الأشعة تنفذ نسبيا خلال البلورة.

أما فى طريقة الانعكاس الخـلفى فيوضع الفيلم بين البلورة ومصـدر الأشعة حيث يمر الشـعاع السـاقط خلال ثقب فى الفـيلم حيث تسجل الانعـكاسات التى تحدث فى الاتجاه الخلفى.

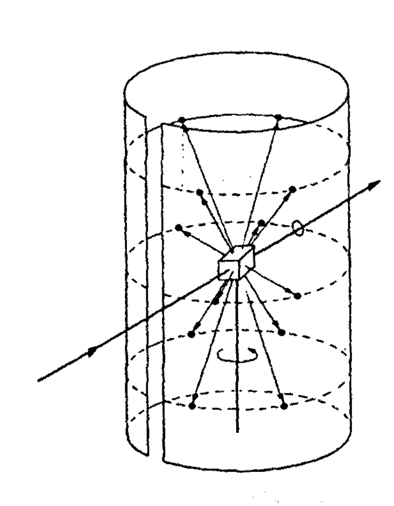
ويعتمـد مكان النقاط فى الفيلم على وضع البلورة بالنسبة للشـعاع الساقط، ومن الصعب معرفة المستويات المحـدثة لأية نقطة على الفيلم حيث إن كل مستوى يعكس أشعة ذات طول موجى مختلف عن المستوى الآخر.

الفائدة الرئيسية لهذا النوع من الأفلام هى مـعرفة متماثل البلورة الذى يظهر فى تماثل شكل الحيود.

٥-١-٢ طريقة البلورة الدوارة Rotation Photographs

فى هذه الطريقة تعلق البـلورة وأحد محاورها عـموديا على الأشعة السـينية التى تكون وحـيدة الموجـة ويحيط بالبلـورة فيلم على هيـئة أسطوانة حـيث تدور البلورة حول محورها ويكون محور الفيـلم متحدا مع محور دوران البلورة، وكلما دارت البلورة يحـدث أن بعض المستـويات تكون لحظيا فى وضع بحـيث إن زاوية براج تكون مناسبة لطول موجة الأشـعة الساقطة، حيث يحدث انعكاس لحظى من هذه المستويات.

ولأن البلورة تكون معلقة بحيث إن محورها يكون رأسـيا فإن محور الشبيكة المقلوبة يكون أيضا رأسيا وتكون نقاط الشبيكة العكسـية مرتبة فى مستويات عمودية على محور الدوران، وبهذا تقطع نقاط الشبيكة البلورية كرة الانعكاس فى مستويات عمودية على محور الدوران وتقع الأشعة المنعكسة على مخروطات لها زوايا تختلف باختـلاف مستوى الشـبيكة النقطية المقلوبة، والنتـيجة أن النقاط على الفـيلم عندما يبسط تكون واقعة على خطوط أفقية تخيلية كما هو واضح فى شكل (٥-٢).



شكل (٥-٢)

فإذا كـانت البلورة مـثلا معلقة على المحور c فإن النقاط على كل خط أفقـى يكون لها نفس المعامل ℓ ويمكن حساب طول المحور الرأسى للبلورة من المسافـة البينيـة بين مسـتويات النقـاط على الفـيلم التى يمكن قياسها حيث إن:

$$c = \frac{n\lambda}{\zeta} \qquad (5-1)$$

n هو رقم مـسـتـوى النقاط على الفيلم.

ζ تعطى بالمعادلة:

$$\zeta = \frac{y}{\sqrt{y^2 + r^2}} \qquad (5-2)$$

حيث y هى المسافة بين المستوى n والمستوى الصفرى على الفيلم وتقاس y بالملليمتر وكذلك r وهى نصف قطر الفيلم.

ومن ثلاثة أفـلام تؤخـذ للبلورة وهى تدور حـول محـاورها الثـلاثة يمكن حساب أطوال المحاور a، b، c.

أما عــملية تعيين إحداثيــات ميلر $hk\ell$ (Indexing) لكل الانعكاسات على الفيلم فــإنها تتم بمعاونة الشبــيكة المقلوبة المناسبة وذلك بمقارنــة الإحداثيات ξ، ζ لكل نقطة على الفيلم.

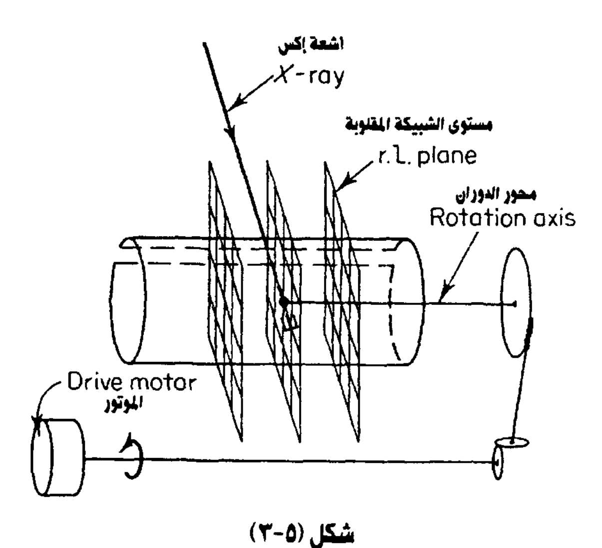
ξ، ζ هى إحداثيــات النقاط فى الشبــيكة المقلوبة ويمكن حسابهــا من الفيلم بالمعادلة (5-2)، (5-3) بمعاونة خرائط خاصة.

$$\xi = \frac{\lambda}{d} = 2 \sin \theta \qquad (5-3)$$

وهذه العمــلية من الصعــب تحقيــقهــا عمليا نــظرا لكثرة عدد الانــعكاسات وتراكمها فــوق بعضها؛ ولذلك يمكن جعل البلورة تتذبــذب فقط حول وضع معين لزاوية بسيطة أو استخدام طريقة الأفلام المتحركة.

٥-١-٣ طريقة الأفلام المتحركة Moving Film Technique

طريقــة الفيــلم المتحــرك تعـــود إلــى فـــايــزنبـــرج Weissenberg وهى تخــتلف عن طريقــة البلورة الدوارة فى أن تجمــيع الانعكاسات يتم فى نفس الوقت لمستوى واحد فقط من النقاط (شكل ٥-٣) حيث تســتخــدم حــواجز أسطوانيــة توضع بــحيث تحـــجــز كل الانعكـــاســـات الصــــادرة من البلورة إلا التى تقع على سطح مخروط واحد وهى التى تكون خطا واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافى يوضع على حامل أسطوانى يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.



شكل (٥-٣)

تركيب الكاميرا لفيزنبرج والمكان المتوقع لثلاث مستويات من الشبيكة المقلوبة

ويتم تجميع الانعكاسات على الفيلم أثناء ذبذبة البلورة بزاوية 180° وتحريك حامل الفيلم بحيث تكون ذبذبة البلورة وحركة الفيلم متقاربة ومتزامنة، وعلى هذا فإن جميع الانعكاسات التى تقع عـلى سطح مخروط واحد أى المكونة لخط واحد على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله.

وكل كاميرا من هذا النوع تكون مصنَّعة بحيث يكون لها ثوابت هى: C_1، C_2 تعطى بالمعادلات :

$$r = C_1 x$$

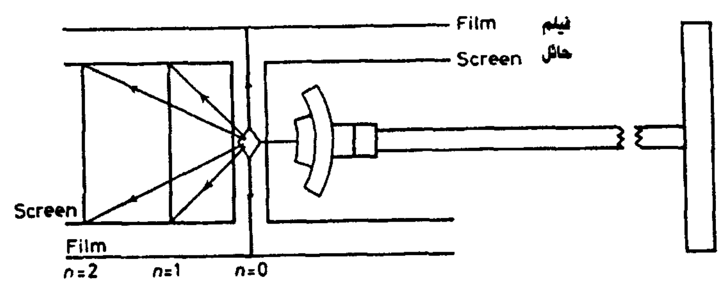
$$C_1 = \frac{r}{x} = \frac{360}{2\,\pi\,r_f} \qquad (5-4)$$

حيث τ هى زاوية الانعكاس 2θ، x هى المسـافة بين النقطة المنعكسـة إلى الخط المركزى للفيلم، r_f هو نصف قطر الفيلم.

وإذا كـان نصف قطـر الفـيلم r_f يسـاوى 57.296 mm تكون $C_1 = 2$ وهى القيمة المناسبة لكاميرات فـيزنبرج حيث تكون فى هذه الحالة قيمة $2\theta = 2x$ أى أن x بالمليمتر= قيمة θ بالدرجات.

أما الثابت C_2 فيعطى بالمعادلة $C_2 = w/z$.

ω هى زاوية دوران البلورة اللازم دورانـها من نقطـة البداية حـتى يحـدث انعكاس، z هى المسافـة التى يتحـرك بها الفيلم خـلال الدوران بالزاوية ω وعادة تختار قيمة C2 لتكون مساوية لقيمة C_1 أى أنه بدوران البلورة درجة واحدة يكون الفيلم قد تحرك مسافة 2 ملليمتر (شكل ٥-٤).



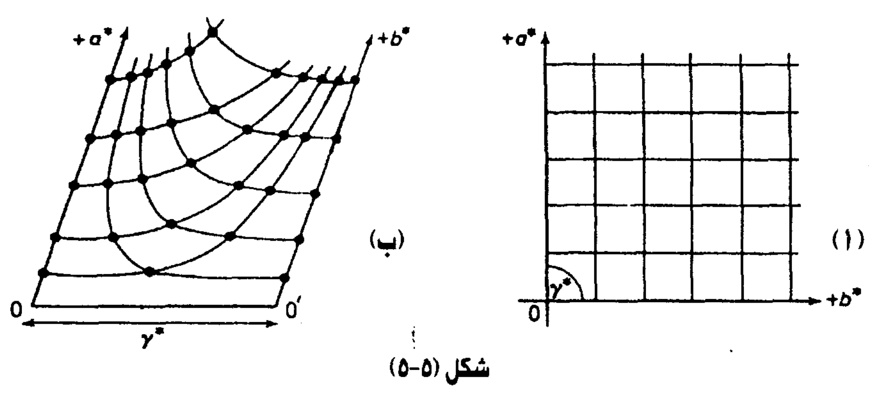
شكل (٥-٤) شكل يوضح كيفية السماح لمستوى واحد من الانعكاسات للوصول للفيلم لتسجيل الانعكاسات الصادرة منه فقط (n=0)

ويوجد نوعان من أفلام فايزنبرج هى:

٥-١-٤ أفلام فايزنبرج ذات الشعاع العمودى:

Normal Beam Weissenberg Photographs

فى هذا النوع من الأفلام يكون محور ذبذبة البلورة عموديا على الشعاع الساقط ويكون الفيلم الفوتوغرافى فى هذه الحالة ما هو إلا صورة محرفة للشبيكة العكسية فى مستويين فكل نقطة فى الشبيكة العكسية تصبح انعكاسا من مجموعة مستويات فى الشبيكة الحقيقية (شكل ٥-٥) ويمكن تحديد معاملات ميلر للانعكاسات على الفيلم بالنظر كما أنه فى الإمكان من مثل هذا الفيلم تعيين أطوال محورين من محاور الشبيكة العكسية وكذلك الزاوية بينهما كالآتى:

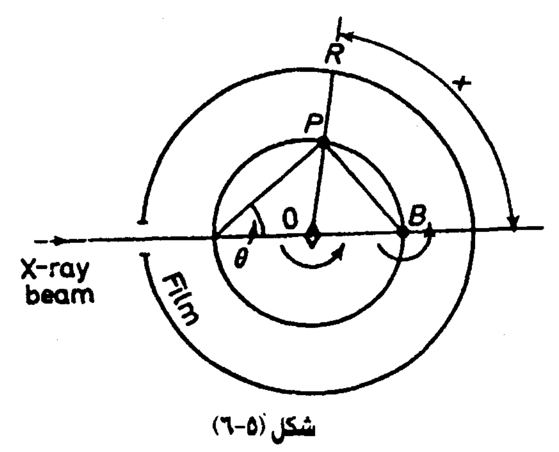


شكل (٥-٥)

أ - ١/٤ من شبيكة مقلوبة

ب- النقاط الموجودة فى هذا الربع من الشبيكة المقلوبة وكيفية ظهورها على الفيلم

تبعا لنظرية الشبيكة العكسية فإن الانعكاس يحدث عندما تلامس نقطة فى الشبيكة العكسية دائرة الانعكاس، ويوضح شكل (٥-٦) المستوى الصفرى لشبيكة عكسية تدور عند النقطة B ونقطة من الشبيكة العكسية تقطع دائرة الانعكاس



شكل (٥-٦)

عند P. والدائرة الخارجية تمثل الفيلم الفوتوغرافى والشعاع المنعكس من البلورة يقع على الفيلم عند R.

$$P\hat{O}B = 2\theta$$

،

والمسافة الرأسية (x) لنقطة على الفيلم من خط الاعتدال للفيلم تعطى بالمعادلة:

$$\frac{x}{\pi r} = \frac{2\theta}{180} \qquad (5-5)$$

حيث r نصف قطر الفيلم الذى يختار بحيث إن $\pi r = 90°$ وبذلك تكون x مساوية للزاوية θ.

من قانون براج . . . $\lambda = 2d \sin\theta$

$$\therefore \frac{\lambda}{d} = 2 \sin\theta = a^*$$

حيث تقاس x بالمليمتر، ومنها يمكن حساب طول a^* لحساب الوحدة التكرارية، وعادة تستخدم النقط التى تكون قيمة θ لها كبيرة ومن a^* يمكن حساب طول الوحدة البنائية فى الشبيكة الحقيقية.

أما طريقة تعيين الزوايا بين محاور الشبيكة العكسية فتتم برسم المحاور العكسية على الفيلم ثم قياس المسافة بينها عند نقطة التقائها مع خط الاعتدال (equator) للفيلم وضِعْف هذه المسافة المقاسة بالمليمتر تعطى الزاوية بين المحاور.

وعمليا يتم معايرة أفلام فايزنبرج باستخدام فيلم لعينة على شكل مسحوق معروف قيمة d لانعكاساتها بدرجة كبيرة من الدقة حتى يكون تعيين أبعاد الوحدة البنائية على نفس القدر من الدقة.

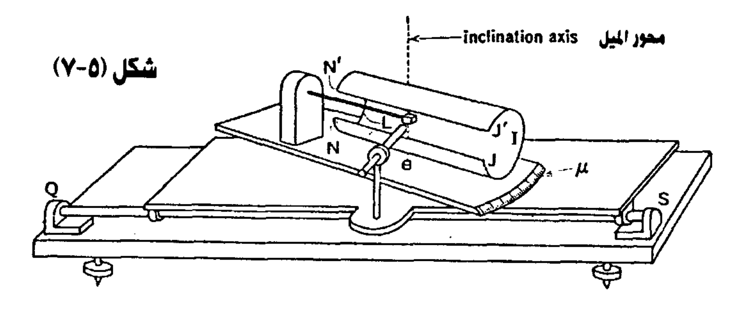
٥-١-٥ أفلام فايزنبرج متساوية الميل:

Equi- in clination Weissenberg Photographs

هذا النوع من الأفلام يستخدم لتصوير الانعكاسات للمستويات الأعلى من المستوى الصفرى للبلورة الدوارة حيث وجد أنه إذا صورت هذه الانعكاسات على فيلم فايزنبرج يؤخذ بحيث يكون الشعاع الساقط والأشعة المنعكسة متساوية فى ميلها على مستويات الشبيكة العكسية فإن عملية تفسيرها يكون بسيطا إلى حد بعيد.

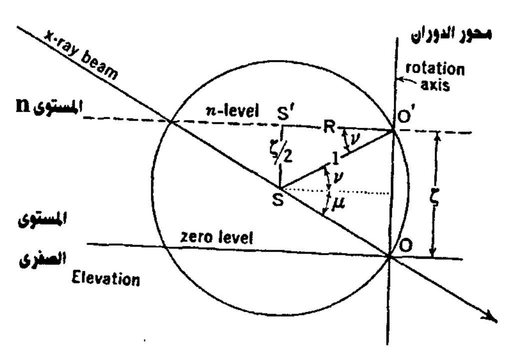
فى هذه الحالة تدار الكاميرا بزاوية μ شكل (٥-٧) بحيث يصبح الشعاع الساقط على البلورة يقع على امتداد أحد المماسات المكونة لمخروط الانعكاسات الناتجة من مستوى الشبيكة العكسية n الذى يراد فحصه (تصويره) وإذا كانت زاوية الميل μ تساوى ٧.

$$\therefore \ \mu = -\gamma = \sin^{-1}\frac{\zeta n}{2} \qquad (5-6)$$



شكل (٥-٧)

ويوضح شكل (٥-٨) أن مركز الشبيكة العكسية يقع عند نقطة التقاء الشعاع الساقط مع دائرة الانعكاس عند خروجه منها وأن مركز الشبيكة العكسية للمستوى n يقع عند النقطة o` حيث يلامس أيضا دائرة الانعكاس وبذلك فإن الدائرة تكون مماثلة للدائرة الاستوائية للأشعة المنعكسة من المستوى الصفرى للشبيكة العكسية



شكل (٥-٨)

وحيث إن نصف قطر كرة الانـعكاس يساوى الوحدة، $CD = \zeta/2$ فإن نصف قطر الدائرة AB يصبح: $\sqrt{1-\frac{\zeta^2}{4}}$ وليس الوحدة كما هو فى حالة المستوى الصفرى، ζ هى الإحداثى الموازى لمحور الدوران للمـستوى n للشبيكة العكسـية المسافة s التى يجب أن يحرك بها الحاجز الأسطوانى من وضع المسـتوى الصفرى حتى يصبح من الممكن سقوط الانعكاسات من المستوى الأعلى على الفيلم هى $s = R \tan \mu$ حيث R هو نصف قطر الحاجز.

وفى حالة المحاور البلورية الـعمودية يكون من الصعب تفسـير الانعكاسات الموجودة أى مـعرفة مـعاملات مـيلر لها بمجـرد النظر إليها ويـفضل رسم أو بناء الشبـيكة العكسية من القيم المقـاسة لكل من φ، ξ وهى إحداثيات نقـط الشبيكة العكسية حيث تعطى بالمعادلات:

$$\xi = 2\sqrt{1-(\zeta/2)^2}\ \sin\frac{r}{2} \qquad (5-7)$$

$$\bar{\varphi} = \omega - \frac{r}{2} \qquad (5-8)$$

٥-٢ جهاز الحيود من البلورات الأحادية: Single Crystal Diffractometer

يتكون جهاز الحيود بصفة عامة من أجزاء عدة تكون معتادة فى كل الأجهزة وهى مصـدر لأشعة X- جهـاز للحصول على شعـاع أولى من الأشعة السـينية- حامل للعينة ووحدة للـكشف وإجراء عملية عد لقياس شـدة الأشعة المنعكسة من العينة (عـداد للأشعـة السينيـة) ومن الضرورى أيضا وجـود وحدة لقـياس الزوايا (Goniometer) لقيـاس الأوضاع المتـبادلة للشعـاع الساقط والعـينة واتجاه الأشـعة المنعكسة حتى يمكن تحقيق شروط حدوث الانعكاس.

فى مـعظم الأحوال تكون أجـهزة الحـيود مـزودة بمكشاف للأشـعة له نافـذة لالتقـاط الأشعة المنعكسة، وهذه العـدادات لها القدرة على فـحص نقطة واحدة فى الفضاء العكسى (reciprocal space) للشبيكة البلورية فى نفس اللحظة وهى لذلك تسمى مكشافات نقطية point detector وهذا يعنى أنه يجب عمل المسح لكل النقاط فى الفـضاء العكسى للشـبيكة الـبلورية الواحدة تلو الأخـرى باستـخدام مـثل هذه

المكشافات حتى يمكن الحصول على كل مجموعة الانعكاسات الصادرة فى الأبعاد الثلاثة، وهذا المسح الشامل يمكن الحصول عليه بعملية ضبط لدوران البلورة ووضع كل من مصدر الأشعة الساقطة والمكشاف على مقياس الزوايا (المنقل) Goniometer.

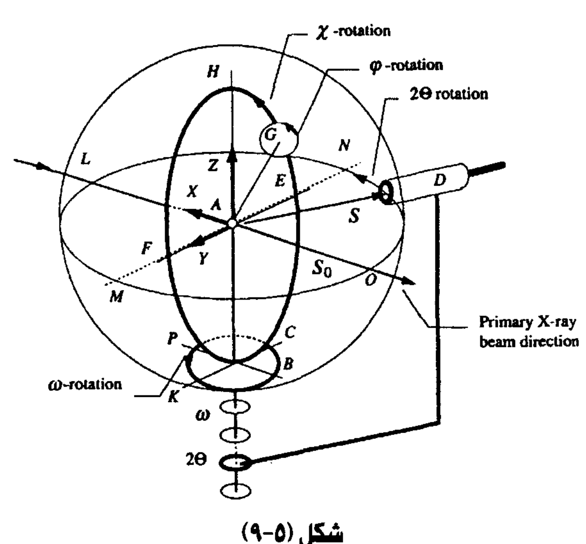
يوجد نوعان من تصميم أجهزة حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية بحيث تفى هندسيا بالأغراض الموضحة عاليه.

وهذان النوعان هما:

١- أجهزة حيود ذات ثلاث دوائر Three circle diffractometer

٢- أجهزة حيود ذات أربع دوائر Four circle diffractometer

والنوع الثانى هو النوع الواسع الاستخدام فى مجال تعيين التركيب البلورى. وتصميم الجهاز موضح بشكل (٥-٩).



شكل (٥-٩)
المبدا الهندسى لجهاز تسجيل الحيود ذو الاربع دوائر

وفى الأجهزة المعتادة يكون مصدر أشعة إكس (أنبوبة الأشعة) ثابتا والشعاع LAQ دائما يمر خلال مركز جهاز قياس الزوايا (المنقل) الذى يكون مركزا مشتركا لكل الدوائر الأربعة للجهاز ومركز نظام الإحداثيات (Eulerian coordinate system) الثابت فى الفضاء الحقيقى يكون عند مركز جهاز قياس الزوايا، وتوضع البلورة عند هذه النقطة A والشعاع الساقط LAO والأشعة المنعكسة S تكون دائما فى المستوى الأفقى أى المستوى الصفرى LMON. أما المكشاف D الذى يسجل أشعة الحيود فهو يدور حول المحور الرأسى AH الذى يمر خلال مركز جهاز قياس الزوايا (Goniometer) وتكون نافذته أيضا فى المستوى الصفرى (الأفقى) والبلورة الأحادية توضع فى

المركز عند النقطة A وتوصل بحامل العينة الذى يُمكِّن العينة من الدوران حول ثلاثة محاور، فالدائرة الأولى تُمكِّن العينة من الدوران حول المحور AG ويسمى المحور ϕ وهذا المحور يُمكِّن الدوران فى المستوى FHE. كما هو واضح من الشكل، وهذا يعنى أن الدائرة G الخاصة بالدوران حول المحور φ هى نفسها يمكنها الحركة على امتداد الدائرة FHE. هذه الدائرة (FHE) تسمى الدائرة ψ. وهذا التجمع من الدائرتين φ، ψ ككل يمكنه الدوران حول محور رأسى Z يسمى المحور ω (وبالتالى فإن الدائرة PKBC تسمى الدائرة ω).

ومن الرسم يتضح أن المحاور الهندسية ω، 2θ فى نفس المستوى.

هذا يعنى أنه خلال أى دوران يظل مكان العينة أثناء دورانها فى مركز الجهاز وأنها طول الوقت معرضة لسقوط الأشعة عليها.

وأثناء القياس لأى انعكاس يدور المكشاف (العداد) خلال الزاوية 2θ وفى نفس الوقت تدور الدائرة حول المحور الرأسى خلال زاوية w تساوى θ وهذا يحدث بواسطة الدائرة الرابعة w وهذه الدائرة متحدة المركز مع الدائرة 2θ والتى تركب عليها الدائرة ψ والوضع المعتاد يكون بحيث إن الدائرة ψ تنصف الشعاع الساقط والشعاع المنعكس.

وتلخيصا لما سبق فإن الدائرتين φ، ψ تضبطان بحيث يكون الشعاع المنعكس فى المستوى الأفقى وبإمكان الدائرتين ω، 2θ أن يجعلا البلورة تدور لوضع انعكاس وأن شعاع الانعكاس يقع على كاشف الأشعة.

معظم أجهزة الحيود من البلورات الأحادية الحديثة أجهزة أوتوماتيكية تماما أى أن تشغيلها يتم التحكم فيه بواسطة حاسب آلى صغير. وكل المطلوب هو تعليق البلورة عند مركز الجهاز ثم يقوم الحاسب الآلى بتعيين أبعاد الوحدة البنائية باستخدام برنامج خاص بذلك والطريقة تتلخص فى الآتى:

أ- تعيين مكان الانعكاسات حيث تقاس قيم الزوايا 2θ، ψ، φ وذلك لكل انعكاس.

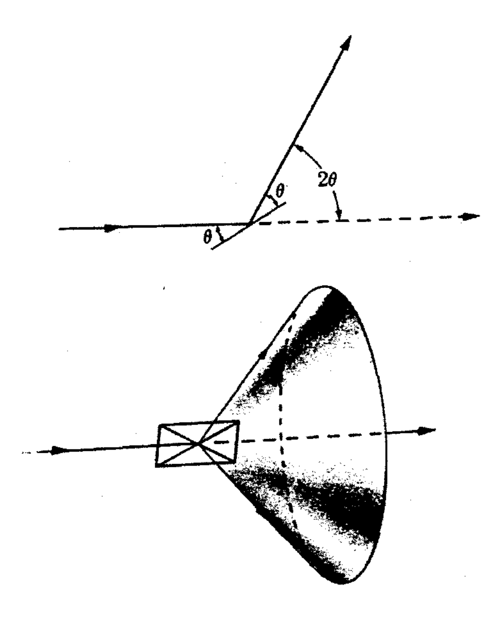
ب- تعيين قيمة أبعاد الوحدة البنائية فى الفضاء العكسى Reciprocal space ويمثل كل انعكاس بنقطة فى الفضاء العكسى وكل زوج من النقط يكوِّن متَّجها ويقوم الحاسب الآلى بإيجاد أقصر متجه (a^*) مثلا ثم

يسمى أقصر متجه لا يوازى *a بالمتجه (*b) ثم بعد ذلك يختار أقصر متجه آخر لا يقع فى المستوى *a* b بالمتجه (*c) وبعد ذلك يمكن حساب الوحدة البنائية a, b, c.

٥-٣ الحيود من المساحيق Power Diffraction

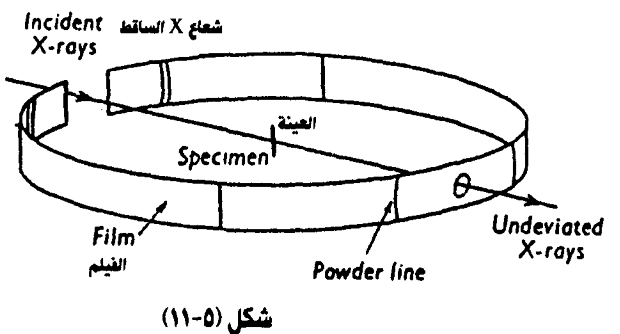
بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، ويكون المسحوق عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكوّن حبيبات المسحوق، ولتصوير حيود هذه المواد تطحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن ونكوّن منها عينة بخلطها بمادة لاصقة وتوضع فى مركز كاميرا أو جهاز حيود الأشعة السينية من المساحيق. عند سقوط شعاع من الأشعة السينية أحادية اللون (طول الموجة) على العينة يحدث أن تكون بعض الحبيبات (البلورات الصغيرة) فى وضع بحيث إن زاوية سقوط الأشعة على بعض مستوياتها يحقق قانون براج، ويمكن لحبيبات أخرى أن يكون وضعها بحيث إن مستويات أخرى يمكن أن تكون فى وضع انعكاس والنتيجة أن كل مجموعة من مستويات الشبكة تكون فى وضع يسمح لها بالانعكاس.

الآن نفترض أن أحد الحبيبات لها مستوى hkℓ الذى يكون بالصدفة فى وضع بحيث تسقط الأشعة عليه بزاوية θ (هى زاوية براج) وإذا أدير هذا حول الشعاع الساقط كمحور بطريقة تجعل الزاوية θ دائما ثابتة فإن الشعاع المنعكس سيسير على سطح المخروط الموضح بشكل (٥-١٠) ويكون محور المخروط متحدا مع الشعاع النافذ، ومثل هذا الدوران لا يحدث فى الحقيقة ولكن وجود عدد

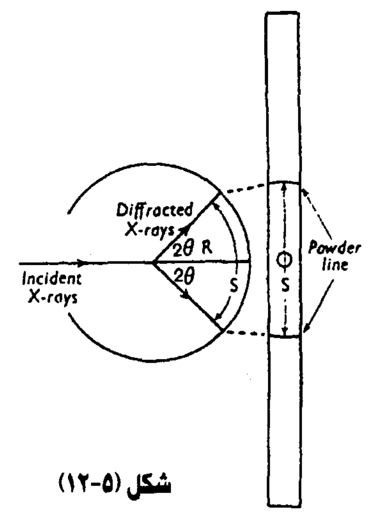


(شكل (٥-١٠)

كبيـر من حبيبات البلورات لها كل الأوضـاع الممكنة يكافئ هذا الدوران حيث إنه من بين هذه الحبيبات ستوجد نسبة تكون مستوياتها الـ ($hk\ell$) تصنع زاوية براج مع الشعاع السـاقط وتكون فى نفس الوقت موجودة فى كل الأوضـاع الدورانية حول مـحور الشـعاع السـاقط، وبذلك تكون الانعكاسـات $hk\ell$ من الكتلة السـاكنة من المسحوق لهـا شكل مخروط من الأشعة المنعكسة، ويتكون مـخروط منفصل لكل مجـموعة من المسـتويات المخـتـلفة أوضاعـها، وهذه تسمى طـريقة ديباى شـيرر (Debye Scherrer) للمسحوق وفى الكامـيرا الخاصة بديباى شيرر يسـتخدم شريط من فيلـم يلتف حول أسطوانة قـصيرة حـيث توضع العينة على مـحور الكامـيرا والشـعاع السـاقط يوجـه عـموديا علـى محـورها، وكل مـخـروط لأشـعـة منعكسـة يقطع شـريحـة الفـيلم فـى خطوط وعند بسط الشريحة يكون شكل الحـيود كـما هو مـوضح بشكل (٥-١١). ويتكون كل خط على الفـيلم من عدد كبـير من النقط الصغـيرة كل نقطة صادرة من بلورة مـنفردة ولكن النقط تقع متقاربة من بعضهـا البعض حتى أنها تبدو كخط متصل. ومن قـياس موقع أى خط على الفيلم يمكن تعيين قـيمة θ وبمعرفة قـيمة طول موجه الأشـعة λ يمكن حسـاب المسافة البـينية لهذه المسـتويات التى صنعت هذا الخط (شكل ٥-١٢).



شكل (٥-١١)



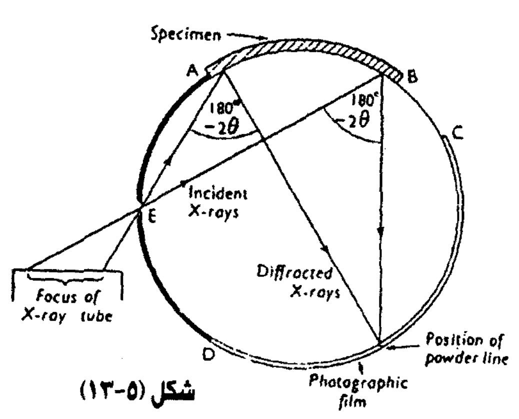
شكل (٥-١٢)

فإذا كـان R هو نصف قطر الفـيلم، 2s هى المسـافة بين خطين مـتمـاثلين على الفـيلم فإن:

$$2\theta = S/R$$

٥-٣-١ كاميرات التركيز: Focusing Cameras

الكاميـرات التى تكون فيـها أشعة الحيود صادرة من منطقة ممتدة من العـينة ثم تتـقارب لتلتـقى فى نقطة على الفـيلم تسمى كامـيرات التـركـيـز وتصـمـيـم مـثل هذه الكامـيـرات يعـتـمد عـلى النظرية الهندسية الآتية: (شكل ٥-١٣)



شكل (٥-١٣)

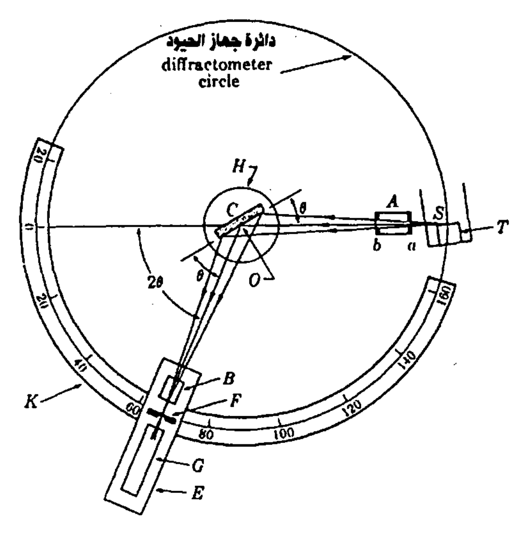
كل الزوايـا المحـيطـة على سطح دائرة وعلى نفس القوس تكون متساوية وتساوى نصف الزاوية المركزية المقامة على نفس القوس، فإذا افترضنا أن الأشعـة المنعكسة بواسطة المستوى $hk\ell$ تحدث من كل نقطة على العـينة الموضوعـة على القوس AB وأن الأشعـة الساقطة على العينة تأخذ الاتجـاهات المحددة بالاتجاهين EB, EA فبالتالى الأشـعة المنعكسة من النقطتين A, B سوف تنحرف بزاوية 2θ ولكن كل من زاويتى الانحراف 2θ تساوى كل منهما الأخرى، الذى يعنى أن الأشعة المنـعكسة سوف تأخذ الاتجاهات وتلتقى فى البؤرة على الفيلم الذى يوضع على سطح الدائرة، وهذه الطريقة تزيد من شدة الأشعة المنعكسة وذلك يقلل من زمن تعرض الفيلم للأشعة وهو المطلوب عمليا.

٥-٣-٢ جهاز الحيود من المساحيق: Powder diffractometer

فى هذا الجهـاز تقاس شدة الانعكاسات بطريقـة مباشرة إمـا بواسطة التأين الذى تحدثه الأشعة فى غاز أو الوميض الذى تحدثه فى مواد صلبة.

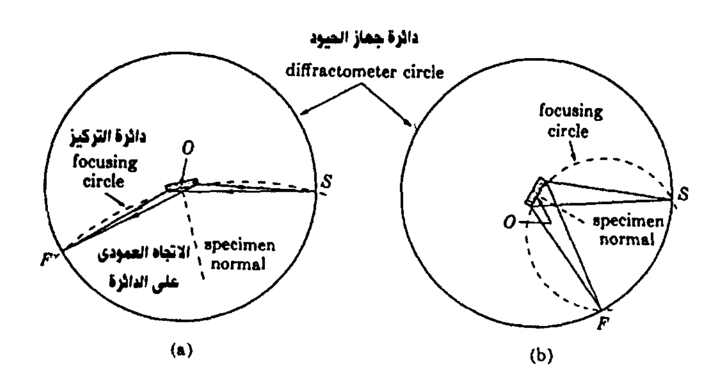
وقد صمم الجهاز أساسا مثل كاميرات ديباى شيرر Debye Sherrer باستثناء العداد المتحرك الذى يحل محل شـريحة الفيلم، وفى كلتا الطريقتين لابد أن تكون الأشعة السـاقطة وحيدة الموجة ومكشـاف الأشعة سواء كان فـيلما أو عدادا يوضع على محيط دائرة توضع فى مـركزها العينة. فى جهاز الحـيود تكون العينة C على شكل شريحة مستوية معلقة على منضدة H يمكنها أن تدور حول محور O عمودى على مستوى الرسـم (شكل ٥-١٤) تخرج الأشعة من المصدر فتتـباعد ثم تنعكس

من العينة لتكوّن أشعة منعكسة متقاربة حتى تلتقى فى بؤرة عند الفتحة F ثم بعد ذلك تدخل العداد G . أما A, B فهى فتحات خاصة لتحديد الأشعة الساقطة والمنعكسة وجعلها متوازية، والفتحات التى تستقبل الأشعة والعداد تكون مركبة على الحامل E الذى يمكنه الدوران حول المحور O والذى يكون وضعه الزاوى 2θ يمكن قراءته على المقياس المدرَّج k والحوامل H, E تكون متقاربة ميكانيكيا بحيث يكون



شكل (٥-١٤)
جهاز حيود الأشعة السينية من المساحيق

دوران العداد خلال زاوية 2x مصحوبا أوتوماتيكيا بدوران العينة بزاوية x. هذا يضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية والانعكاس منها متساويتين دائما ومساويتين لنصف الزاوية الكلية للحيود، وهو النظام الضرورى للاحتفاظ بشرط التركيز، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة (شكل ٥-١٥).



شكل (٥-١٥)

٥-٤ الكشف عن الأشعة السينية:

العمل الرئيسى فى قياس حيود الأشعة السينية هو تعيين عدد فوتونات الأشعة السينية (شدة الأشعة) المتشتتة بواسطة العينة كدالة فى الاتجاه بالنسبة لاتجاه الأشعة الساقطة، ومن الناحية الهندسية فإنه توجد أربعة أنواع من مكشافات الأشعة لقياس حيود الأشعة السينية هى:

١- مكشاف نقطى (point detector) يقوم بقياس عدد الفوتونات فى وحدة الزمن التى تصل عند نقطة وجود المكشاف.

٢- مكشاف خطى حساس للموضع (Linear position sensitive detector) يستطيع قياس عدد الفوتونات فى وحدة الزمن كما يحدد نقطة حولها على خط العنصر الحساس من المكشاف.

٣- مكشاف مسطح وهو أيضا جهاز حساس للموضع يقيس عدد الفوتونات التى تصل فى وحدة الزمن كدالة فى الموضع على سطح نافذة المكشاف.

٤- كاشفات تفريق الطاقة وهى التى تكون عالية الكفاءة فى حالة الحيود من المساحيق.

المكشاف المسطح يمكنه قياس شكل الحيود فى بعدين فى نفس الوقت مثله مثل اللوح الفوتوغرافى، وهو بالإضافة لذلك يعطى النتائج فى شكل رقمى يمكن إدخالها فى حاسب آلى يوضع على الخط مع تجربة القياس.

الطريقة الوحيدة التى تستخدم فى الكشف عن فوتونات الأشعة السينية فى مدى الطاقة المناسب لدراسات الحيود تكمن فى تفاعل الفوتونات مع الإلكترونات داخل القشرات الداخلية وامتصاصها كليا الذى تتبعه عمليات أخرى بعد عملية الامتصاص وهى:

١- تأين غاز مما يؤدى إلى إنتاج إلكترونات وأيونات موجبة.

٢- توليد أزواج من الإلكترون- فجوة.

٣- التأثير الكهروضوئى الذى ينتج فيه انبعاث إلكترونات ضوئية من نتيجة امتصاص فوتونات الأشعة السينية.

٤- التأثير الفلورى الذى يتحول فيه جـزء من طاقة الأشعة السينية إلى طاقة لفوتونات الضوء المرئى أو الأشـعة فوق البنفسجـية التى يمكن الكشف عنها بعملية أخرى.

٥- تأثير كـيمـيائى مـثل تحول هاليـد الفضة إلى مـعدن الفـضة فى طبـقة المستحلب الحساسة فى اللوح الفوتوغرافى.

كل هذه التأثيرات أمكن توظيفها فى تصميم الأنواع المختلفة من المكشافات.

٥-٤-١ مكشافات الأشعة:

مكشافات أشـعة إكس الإلكترونية يمكن أن تقسم حسب طريقـة تحول طاقة الأشعة إلى إشارات إلكترونية مثل غرف التأين ومكشاف الوميض، فطاقة الإشعاع التى تمتص بواسطة المكشاف تستهلك فى إنتاج أزواج من حاملات الشحنات داخل المنطقة الحـساسـة من غرفة التـأين. حامـلات الشحنة هذه تنتقـل بواسطة المجال الكهربى للمكشاف إلـى أقطاب المكشاف، وفى أغلب الأحيان تكون عمليـة انتقال الشحنة مصحوبة بعملية تكبير للشحنة التى تزيد من حساسية الجهاز.

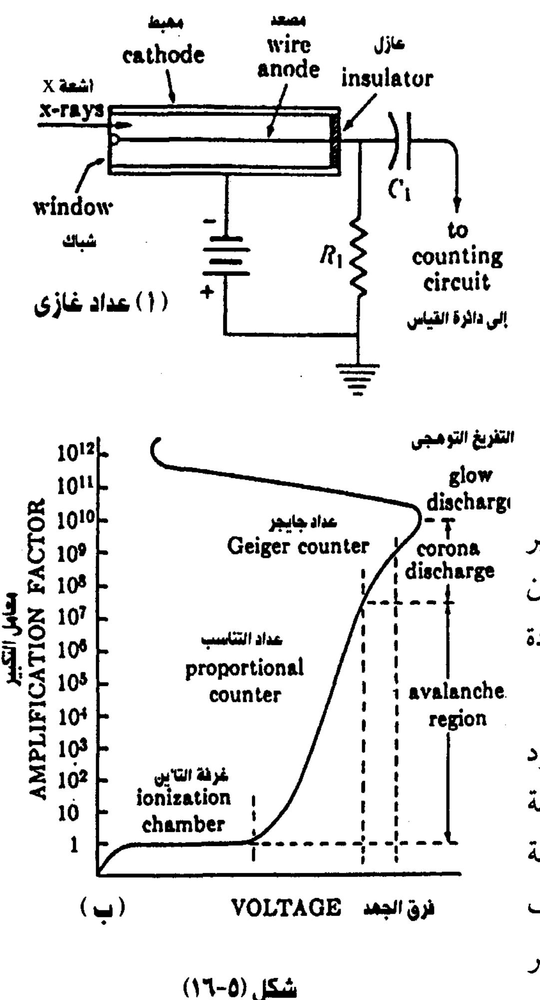
بالإضافة لهـذا التقسيم فـإن غرف التأين بالتالى يمكن أن تنـقسم إلى غرف تأين غازية ومكشافات الحالة الصلبة.

٥-٤-٢ مكشافات التأين الغازية:

تكون عـدادات الغاز فى العـادة مملوءة بغاز الأرجـون Argon أو الجزينون Xenon أو مخلوط منهما. وهذه الغازات هى الأكـثر ملاءمة للكشف عن الأشعة السينية، وفى البداية تمتص فوتونات الأشـعة بواسطة ذرات الغاز التى تقوم بإشعاع إلكترونات ضوئية، وعلى سبيل المثـال فإن طاقة التأين لغاز الجزينون حوالى 22.5 eV وامتـصاص فوتون واحـد من أشعـة النحاس Cu K_α التى طاقتـها 8.05 keV يمكن أن تنتج حوالى 358 زوجا من الإلكترون- أيون. والجسيـمات المشحونة التى تتولد تنجـذب بعد ذلك بواسطة مجـال كهربى ضعـيف (أقل من حوالى 10^3 V/ cm) إلى أقطاب المكشـاف التى تجمعـها وتقـوم بإرسال نبضـات كهربائـية للدائرة الكهربية حـيث يحدث لها عملية تكبـير. وإذا كان الجهد بين الأقطاب كافـياً فإن

قيمة التيار الناتج داخل الغرفة يعتمد فقط على كمية الفوتونات الممتصة فى وحدة الزمن وعلى طاقتها (شكل ٥-١٦).

إذا ازداد المجال الجامع فى غرفة التأين فإن الأقطاب ترتفع طاقتها لتكون كافية لإنتاج مزيد من التأين وذلك نتيجة الاصطدام بالجزيئات المتعادلة للغاز وبذلك تبدأ عملية تكبير غازى تسمى Avalanche (التيهور) ومعامل تكبير الغاز يعتمد مباشرة على الجهد بين الأقطاب للمكشاف وتصل الزيادة من عملية التيهور إلى 10^6 .



شكل (٥-١٦)

وفى مدى معين من الجهود يكون جهد النبضة الناشئة بواسطة الفوتون الممتص تتناسب مع طاقة الفوتون ويكون عاليا بمقدار كاف (أكثر من 10^7 إلكترون) لعملية تكبير إلكترونى أكثر. وفى هذه الحالة تعمل الغرفة كعداد تناسب proportional counter. عدادات التناسب الغازية تستخدم على نطاق واسع فى أجهزة حيود الأشعة السينية.

أما غرف التأين المسماة عدادات جايجر Geiger- Muller Counters فهى تاريخيا أقدم عدادات استخدمت فى تجارب حيود الأشعة السينية، وغرفة هذا العداد تملأ بغاز نبيل noble gas مضافا إليه قليل من الكحول أو غاز هالوجينى halogen gas. وتأين الغاز بواسطة كمّات الأشعة السينية داخل الغرفة يؤدى إلى تفريغ كهربى بين أقطاب العداد الذى يعمل عند جهد حوالى 1000 فولت أو أكثر، والجهد فى عداد جايجر يكون جهدا عاليا (أعلى من جهد تشغيل عداد التناسب)

بدرجة تجعل النبضات التى تحدث نتيجة امتصاص الفوتونات تكبر بغير الاعتماد على طاقة الكمات الممتصة، وكل عملية تفريغ تكون نتيجة كم واحد من الطاقة وبذلك يكون تعداد عمليات التفريغ هو عدد كمات أشعة إكس الممتصّة بواسطة العداد ونتيجة لفرق الجهد بين الأقطاب فإن التفريغ الحادث بواسطة كمات الأشعة (أو الجسيمات المشحونة) تحدث تيهور (avalanche) فى عداد جايجر يستمر أكثر من 100μs (مائة ميكروثانية) وعملية استرخاء كاملة للمجال داخل العداد يمكن تعيينها بتجميع الأيونات الموجبة حيث تتحقق فى زمن يتراوح بين 150 إلى 300 ميكروثانية بعد امتصاص كم الطاقة.

ونتيجة لطول فترة التوقف (dead time) فإن عدادات جايجر لا تستخدم فى الوقت الحالى فى عمليات استخدام الأشعة السينية فى تعيين التركيب البلورى.

٥-٤-٣ عدادات الوميض Scintillation counters

المبدأ الأساسى لعمل عدادات الوميض يرتكز على إثارة المادة الوميضية بواسطة الأشعة، فعندما يمتص كم من أشعة إكس بواسطة البلورة الوميضية (التى تمثل الجزء الهام فى العداد) يشع عدد من الفوتونات الضوئية (أو الأشعة فوق البنفسجية) معظم هذه الفوتونات يتحول إلى نبضات كهربائية تكبر بواسطة أنبوبة التضاعف الضوئى photo- electron multiplier tube وعدادات الوميض المستخدمة إلى الآن هى عدادات أيوديد الصوديوم Na I التى تستخدم فى أجهزة الحيود غير متعددة القنوات وتعتبر عدادات ذات قيمة عالية لتسجيل الإشعاعات فى مدى لطول الموجة يتراوح بين 0.3 إلى 0.5 Å (شكل ٥-١٧).

شكل (٥-١٧) عداد الوميض

والإشاراة الكهربائية electrical signal الصادرة نتيجة سقوط الفوتون بصفة عامة تكون متناسبة مع كم الطاقة ولكن قوة التفريق للطاقة تكون صغيرة جدا والانحراف عن التحويل المتناسب يكون محسوسا بنسبة أكبر فى حالة مكشاف

الوميض عنها فى حالة غـرف التأين، والسبب هو اعتماد كـفاءة التحويل فى المواد الوميضية عـلى كثافة تأينها بواسطة الأشعة، وهذا الاعتـماد يكون أقوى فى حالة الوميـضيات العضـوية بمقارنتهـا بتلك غير العضـوية. وعلى سبيل المثـال فإن هذا الاعتماد يمكن إهماله فى حالة أيوديد الصوديوم NaI (T_1) فى مدى الطاقة من 10 إلى 10^3 كيلو إلكترون فولت.

بلورات أيوديد الصوديوم NaI تستخـدم بصفة رئيسيـة فى عدادات الوميض لأشعة X طويلة الموجه فى أجهزة الحيود نتيجة لـقصر فترة الوميض وبالتالى قصر فترة التوقف (dead time) ومكشافات الومـيض لها معامل امتـصاص عالى (على سبيل المثال معامل الامتصاص لأشعة الفضة $Ag\ K_\alpha$ هو $\mu = 65.5\ cm^{-1}$) وبالتالى فإن كفـاءتها تكون عالية فالبـلورة التى سمكها 0.5 mm تمتص 96% من الأشعة، 99.9% إذا كان السـمك 0.1 mm ووقت التـوقف (dead time) لهذه الـعدادات يعرف على أنه معدل استيعاب الكمّات بواسطة الدائرة الإلكترونية للمكشاف.

٥-٥ مكشاف أشباه الموصلات: Semi conductor detector

مكشاف أشباه الموصلات يتبع مكشافـات غرف التأين فالفوتون الساقط على مكشـاف أشبـاه الموصـلات يولد أزواجـا من الإلكتـرون- فجـوة بدلا من أزواج الإلكترون- أيون كـما هو الحال فى غـرف التأين الغازية، والطاقـة المطلوبة لإنتاج زوج من الإلكترون- فجوة فى مادة شبه مـوصلة تكون عددا صغيرا من الإلكترون فولت (حوالى 3.8 إلكترون فولت فى حـالة السيليكون، 2.9 إلكترون فولت فى حالة الجرمـانيوم) مقارنة بعـشرات من وحدات الإلكترون فـولت لإنتاج زوج من الإلكترون- أيون فى غرف التأين الغازى.

ونتيجـة لصغر قيمـة الطاقة اللازمة لإنتاج زوج من الإلكترون- فـجوة فإن أشباه الموصلات يكون لها قوة تفريق للطاقة أكبر منها فى حالة غرف التأين الغازى أو مكشافات الوميض حيث إنه يمكن أن تصل إلى أكثر من 2% فى منطقة الأشعة ذات الطاقة المساوية لـ 8 إلكترون فولت، وهذا يعتبر أفضل بمقدار 15 ضعفا مقارنة بمكشاف الوميض.

الحجم الحـساس فى مكشاف أشـباه الموصلات هو الـطبقة الخـاصة بالوصلة الثنائية p- n التى تنشأ فى بلورة شبـه موصلة والمواد التى تستخدم كـمكشافات فى

مدى الأشعة السينية طويلة الموجة (soft) هى بلورات من السيليكون المعجون (doped) بمادة الليثيوم Si (Li) ، Ge نقى، Ge (Li)، cd Te، $Hg I_2$ تعتبر مواد صالحة كمكشافات، ولكى تكون المواد شبه الموصلة حساسة للكشف عن الفوتونات لابد وأن تكون الموصلية الكهربائية لها أقل ما يمكن.

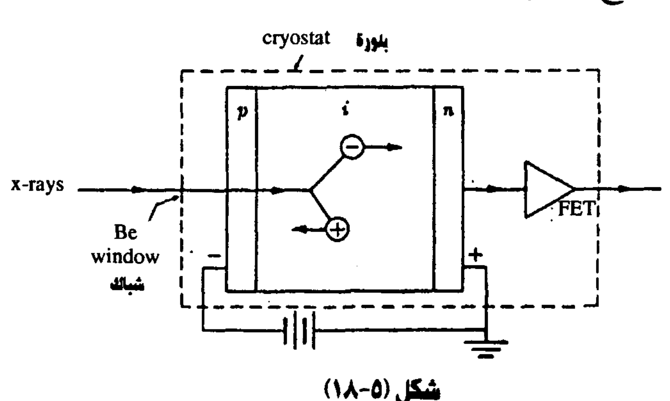
المكشاف Si (Li) هو أكثر المكشافات شيوعا فى الاستخدام حيث إن بلورات السيليكون تكون من النوع p ووجود مادة الليثيوم يكون مفعوله هو اصطياد حاملات الشحنة وزيادة المقاومة الكهربية، ومن مميزات مكشاف Si (Li) هو الكفاءة العالية وإمكانية اختيار مدى الطاقة للأشعة المراد قياسها (تفريق الطاقة أكثر من 200 eV) وعلى سبيل المثال يمكن اختيار الخط K_α من الطيف المميز للأشعة السينية دون الخط K_β باستخدام المكشاف Si (Li) بدون الحاجة لبلورة تعمل كمحدد لطول الموجة monochromator ولكن من عيوب هذا المكشاف أنه يعمل فى درجة حرارة النتروجين السائل (77° k = -196°c) وذلك للتقليل من كل من:

أ - التيار المار خلال المكشاف حتى فى عدم وجود أشعة X نتيجة الإثارة الحرارية.

ب- الانتشار الحرارى لعنصر الليثيوم الذى يحطم التوزيع المنتظم له حتى إذا لم يكن المكشاف يعمل.

بالنسبة للمكشاف من النوع (Cd Te) فإنه يعمل بنجاح فى درجة حرارة الغرفة إلا أن قوة تفريق الطاقة تكون أقل منها فى حالة Si (Li).

أمكن الوصول إلى نتائج أفضل فى حالة المكشاف (Hg I2) حيث تكون قوة التفريق فى درجة حرارة الغرفة إلا أن مشكلة إنماء بلورات كبيرة من أيوديد الزئبق أكثر تعقيدا منها فى حالة Si (Li) (شكل ٥-١٨).



شكل (٥-١٨)

٥-٥-١ المكشاف حساس الموضع: Position- sensitive detector

كل أجهزة الكشف عن الأشعة السابقة يمكن استخدامها فى أجهزة الحيود العادية ويطلق عليها اسم المكشاف النقطى وهو يقوم بقياس شدة شعاع واحد ضيق فى عملية لمسح شكل الحيود، بينما يقاس الوضع الزاوى للمكشاف بالنسبة للشعاع الساقط بواسطة جهاز المنقل goniometer الحامل للمكشاف، وقد أدى ذلك إلى تطوير أجهزة للكشف تكون حساسة للموضع.

مبدئيا أجهزة الكشف الحساسة للموضع استخدمت منذ اكتشاف حيود الأشعة السينية من البلورات وأقدمها هى الأفلام الفوتوغرافية ولكن من عيوب الأفلام قلة الحساسية وانخفاض الدقة فى قياس الشدة.

الآن توجد أجهزة شائعة الاستخدام (خاصة فى حالة دراسة البروتينيات) بها غرف لألواح الصور (Image plate) وحاسب آلى يدعى (IPDS) Image Plate Diffraction System.

المبدأ الأساسى لاستخدام ألواح الصور تتكون من طبقة أمورفية amorphous layer سمكها (150 μm) من مادة $Ba F Br : Eu^{2+}$ أو $Ba F(Br.I): Eu^{2+}$ وهى مواد يمكن تنشيطها بفوتونات الأشعة السينية فتتحول ذرات Eu^{2+} إلى Eu^{3+} والإلكترونات الضوئية تمتص بواسطة الفراغات فى الهالوجينات محدثة مراكز ألوان colour centers (انظر تذييل ٥).

نظام ألواح الصور له كل مميزات الأفلام الفوتوغرافية وهى الكفاءة العالية وعدم وجود زمن للتوقف، كما أنها تعتبر أجهزة مجمعة Integrating device.

تطور آخر فى مجال المكشاف الحساس للموضع تضمن استخدام تقنية المكشاف الإلكترونى. أبسط أنواع المكشاف الإلكترونى الحساس للموضع (PSD) يمكن أن يكون على هيئة مجموعة من المكشافات النقطية مرتبة على خط (يسمى مكشاف خطى أو مكشاف البعد الواحد) أو المرتبة فى مستوى (تسمى مكشاف مساحى أو مكشاف فى بعدين Two dimensional or area detector).

من تطبيقات فكرة المكشافات شبه الموصلة تصميم المكشاف حساس الموضع من مركبات أول أكاسيد الفلزات شبه الموصلة (metal oxide semi- conductor)

(MOS) كذلك تصميم أجهزة الشحنة المزدوجة (charge coupled device (CCD)
وهذه المكشافات استخدمت أولا فى مجال الفيزياء الفلكية وكمواد حساسة فى
الكاميرات التليفزيونية للكشف عن أشعة X طويلة الموجة. وقد وجد أن أشباه
الموصلات فى كاميرات التليفزيون تكون حساسة للأشعة السينية فى مدى الطاقة
الواقع بين 0.8، 12.0 KeV .



أسئلة الفصل الخامس

١- إذا علقت بلورة بحيث يكون المحور a (3.8 Å) رأسيا فى كاميرا نصف قطرها 3.0 cm وأسقطت عليـها أشعة طول موجـتها 1.54 Å لأخذ فيلم أثناء دوران البلورة. احسب المسافة y بين المستوى الأول والمستوى الصفرى على الفيلم.

٢- ما هى الزاوية β بين المحورين -a، -c لبلورة تنتمى للنظام أحادى الميل إذا كان البعدين *a، *c على فيلم فيـزنبرج عند التقائهما بخط الاعـتدال (الاستواء) equator تساوى 42 mm.

٣- ما هى الأنواع المختلفة لمكشافات الأشعة السينية.

٤- عرِّف ما يأتى:

التكبير الغازى- فترة التوقف (dead time)- مراكز الألوان.

٥- تكلم عن الفكرة الأساسية لكاميرات التركيز.



الباب الثالث

تطبيقات حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية

الفصل السادس:

المجموعات الفراغية

الفصل السابع:

العوامل المؤثرة فى شدة أشعة الحيود

الفصل الثامن:

تعيين التركيب البلورى للبلورات الأحادية

الفصل التاسع:

التعبئة فى البلورات

المجموعات الفراغية

SPACE GROUPS

الفصل السادس

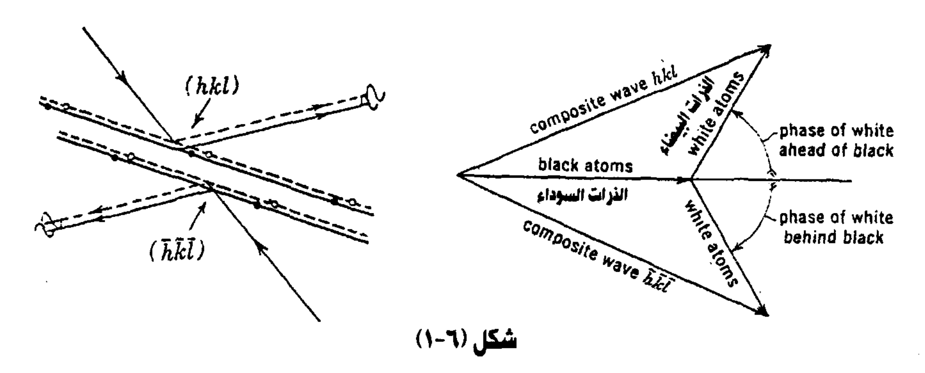
٦-١ التماثل فى شكل الحيود Diffraction Symmetry

عندما نتكلم عن التماثل فى شكل الحيود من بلورة ما فنحن لا نتحدث عن المجموعة النقطية لهذه البلورة لأن تماثل شكل الحيود يختلف عن تماثل المجموعة النقطية فى شىء واحد هام جدا وهو أن شكل الحيود دائما يكون له مركز تماثل حتى لو لم تكن البلورة لها مركز تماثل؛ وذلك لأن كل انعكاس $hk\ell$ يكون متساويا للانعكاس $\overline{h}\overline{k}\overline{\ell}$ وهذا ما يعرف بقانون فريدل Friedel's law.

لتوضيح ذلك نفترض مستويين $(h_1k_1\ell_1)$ و$(h_2k_2\ell_2)$ فإذا كان المستويان لا تربطهما أية علاقة تماثل فإن التركيب البلورى لأسطح المستويين يكون مختلفا كذلك تكون طريقة رص الشرائح مختلفة للمستويين، وهذا يؤدى لأن تكون الانعكاسات المنبعثة من المستويين مختلفة فى الشدة، وفى الجانب الآخر إذا كان المستويان متكافئين (تربطهما علاقة تماثل) فإن الانعكاسات المنبعثة منهما تكون متماثلة، فعلى سبيل المثال فى حالة البلورة التى تتبع نظام المعينى القائم Orthorhombic (mmm) فإن المستويين $(1\,1\,1)$ و$(1\,\overline{1}\,1)$ يكونان متكافئين وبالتالى يعطيان انعكاسين متماثلين، أما فى حالة

النظام ثلاثى الميل Triclinic فإن المستويين (111) و $(1\bar{1}1)$ غير متكافئين، فهما بالتالى يعطيان انعكاسين مختلفين فى الشدة، وهذا كان السبب فى الاتجاه نحو تحديد تماثل البلورة من دراسة التماثل فى شدة الانعكاسات.

لكن يجب أن يوضع فى الاعتبار حقيقة هامة وهى أن شدتى الانعكاسات من المستوى $(hk\ell)$ والمستوى $(\overline{hk\ell})$ متكافئان وشكل (٦-١) يوضح تفسير ذلك.



شكل (٦-١)

فشرائح المستوى $(hk\ell)$ تتكون من نوعين مختلفين من الذرات والانعكاس من السطح العلوى للشريحة للمستوى $(hk\ell)$ هو اتحاد من الموجات الناتج من مركبتين والانعكاس من قاع الشريحة للمستوى $(hk\ell)$ يكون مكافئاً للانعكاس من سطح الشريحة للمستوى $(\overline{hk\ell})$ فهو أيضا اتحاد من مركبتين من الموجات، ويكون الفرق بين الانعكاس من المستويين $hk\ell$ و $\overline{hk\ell}$ هو فقط أنه للمستوى $hk\ell$ يكون الطور للمركبة من الذرة البيضاء يسبق ذلك الخاص بمركبه الذرة السوداء بينما فى حالة المستوى $\overline{hk\ell}$ يكون الطور لمركبة الذرة البيضاء خلف ذلك الخاص بالذرة السوداء.

وحيث إن الانعكاسات من المستويات $(hk\ell)$ و $(\overline{hk\ell})$ لا يمكن التفريق بينها فإن ذلك تكون نتيجته أن كل أشكال حيود الأشعة السينية تكون لها مركز تماثل.

٦-١-١ مجموعات لاوى: Laue Groups

نتيجة لما عرف بقانون فريديل فإن تماثل شكل الحيود يكون هو تماثل المجموعة النقطية للبلورة بالإضافة لمركز تماثل وبهذه الطريقة فإن المجموعات النقطية وعددها 32 عندما يضاف مركز تماثل لها (أى تلك التى لا تحتوى على مركز تماثل) يصبح عددها 11 مجموعة فقط تسمى مجموعات لاوى.

ويوضح الجدول المجموعات الحادية عشرة:

النظام البلورى	تماثل لاوى	مجموعة لاوى
الميول الثلاثة	1	$1, \bar{1}$
أحادى الميل	$^2/m$	$2, m, 2/m$
المعينى القائم	mmm	$222, mm2, mmm$
الرباعى	$^4/m$, $^4/mmm$	$4, \bar{4}, 4/m$: $422, 4mm, \bar{4}2m, ^4/mmm$
الثلاثى	$\bar{3}$; $\bar{3}m$	$3, \bar{3}$: $32, 3m, \bar{3}m$
السداسى	$^6/m$, $^6/mmm$	$6, \bar{6}, ^6/m$: $622, 6mm, \bar{6}m2, ^6/mmm$
المكعبى	m3 , m3m	$23, m3$: $432, \bar{4}3m, m3m$

ولتوضيح ذلك نأخذ النظام أحادى الميل فنجد المجموعات النقطية الثلاث $^2/m$, m, 2 تتبع نفس مجموعة لاوى $^2/m$ أى أن تماثل شكل الحيود لها هو $^2/m$ أى أن المجموعات النقطية الثلاث لا يمكن التفريق بينها بدراسة شكل الحيود.

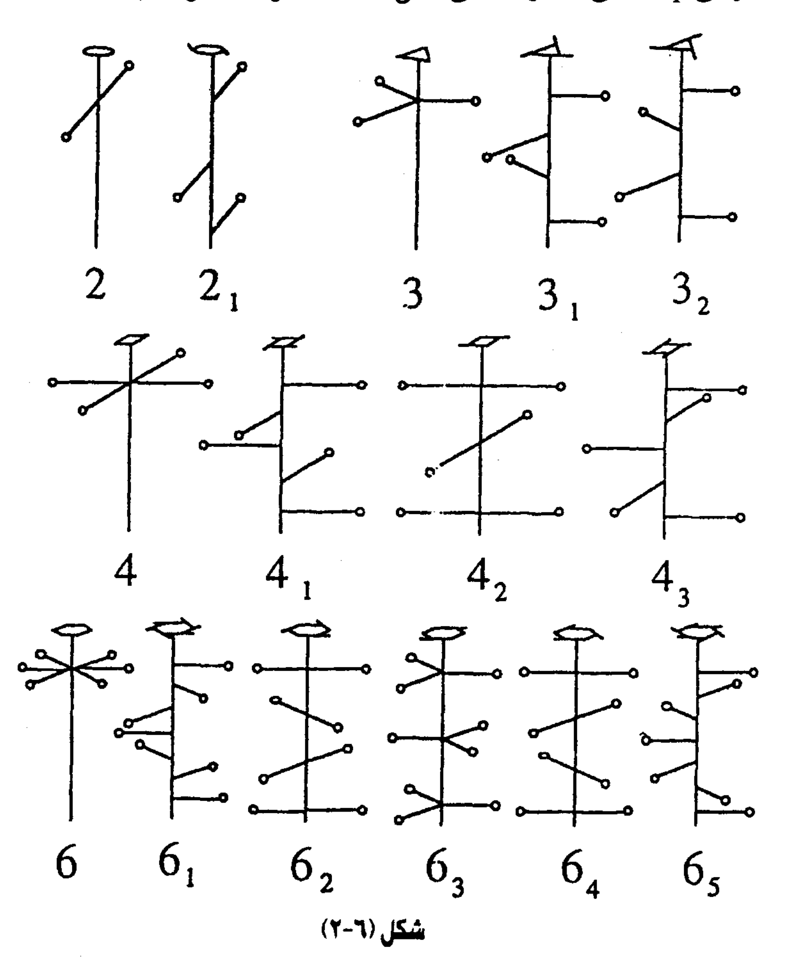
٦-٢ التماثل الداخلى:

تستخدم المجموعات النقطية لوصف التماثل الذى يمكن أن يحدث حول نقطة وقد استخدمت المجموعات النقطية فى توصيف الشكل البلورى وكذلك فى ترتيب الذرات أو الجزيئات حول نقطة فى شبيكة وفى هذه الحالة الأخيرة يكون لها أهمية أكبر فى تعيين التركيب البلورى.

عند توصيف الشبيكة البلورية اعتبرت الوحدة التكرارية عبارة عن نقطة حيث يتم بتكرارها بناء الشبيكة النقطية فى الأبعاد الثلاثة، وفى البلورة يمكن أن تكون الوحدة المتكررة فى الأبعاد الثلاثة إما مجموعة من الذرات أو الجزيئات وعند استخدام عناصر التماثل لتوصيف الترتيب الداخلى للبلورات لابد أن نضع فى الاعتبار عناصر التماثل التى تحتوى على إزاحة وهما المحاور اللولبية ومستويات الانزلاق.

٦-٢-١ المحاور اللولبية: Screw axes

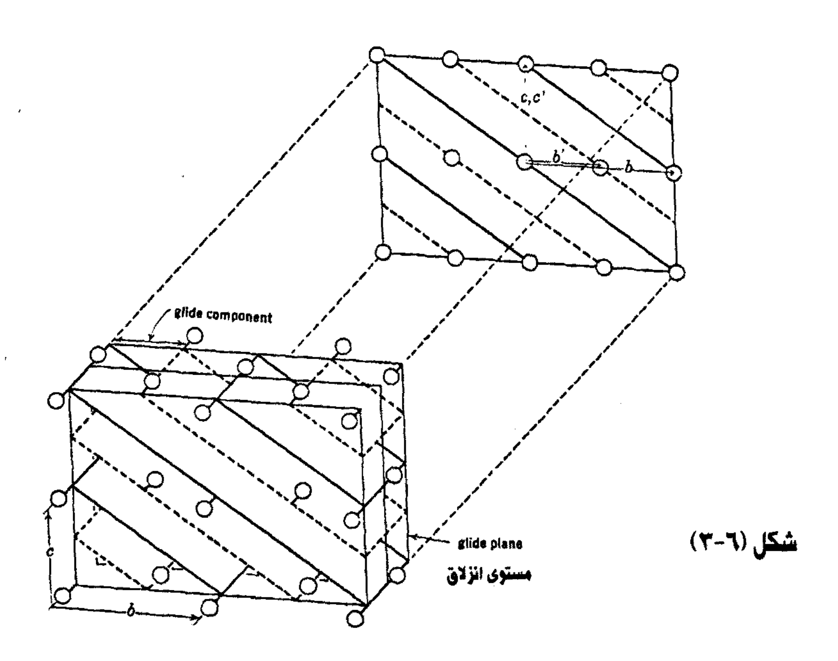
إن الجمع بين محور التمـاثل الدورانى مع الإزاحة الموازية لأحد المحاور ينتج محور تماثل لولبى واتجاه مثل هذا المحور يكون عادة على امتداد أحد محاور البلورة والإزاحة لابد أن تكون جزءا نسبيا من طول محور البلورة ويرمز للمحاور البلورية اللولبية بأعداد صـحيحة n لها رمز سفلى m حيث تأخذ n الأعداد 1, 2, 3, 4, 6 والرموز السفلية أعداد صحيحة تقل عن n فالمحور 3_1 مثلا هو محور ثلاثى لولبى حيث تكون مـسافـة الإزاحة بين كل نقطتين متـتاليـتين تساوى (m/n) أى 1/3 من وحـدة الإزاحة (شكل ٦-٢) وبالمثل المحـور 3_2 يعنى أنه مـحـور لولبى ثلاثى له إزاحـة تسـاوى 2/3 من وحـدة الإزاحـة، والشكل يـوضح المقـارنة بين 3_1 ، 3_2 والمحور اللولبى 2_1 يعنى محور ثنائى يمثل دوران حول المحور وإزاحة تساوى 1/2.



شكل (٦-٢)

٦-٢-٢ مستويات الانزلاق: Glide Planes

الجمع بين مستوى انعكاس وإزاحة موازية لمستوى الانعكاس ينتج مستوى انزلاق وتكون الإزاحة فى مثل هذا المستوى على امتداد حافة أو وجه قطرى للوحدة البنائية، وفى معظم الأحوال تكون قيمتها نصف طول المحور أو القطر ويسمى مستوى الانزلاق a أو b أو c إذا كانت الإزاحة $^{a}/2$ أو $^{b}/2$ أو $^{c}/2$ ويرمز له بالرمز n إذا كانت الإزاحة $^{(a+b)}/2$ أو $^{(a+c)}/2$ أو $^{(b+c)}/2$ أى نصف طول أى من أقطار الأوجه (شكل ٦-٣).



شكل (٦-٣)

ويوضح الجدول (٦-١) كل الأنواع الممكنة من مستويات الانزلاق والمحاور اللولبية.

جدول (٦-١)

عنصر التماثل	الرمز	التأثير
مستوى انزلاق (محورى)	a	إزاحة مقدارها a/2
(محورى)	b	إزاحة مقدارها b/2
(محورى)	c	إزاحة مقدارها c/2
(قطرى)	n	إزاحة $\frac{a+b}{2}$ أو $\frac{b+c}{2}$ أو $\frac{c+a}{2}$
(ماسى)	d	إزاحة $^{(a\pm b)}/4$ أو $^{(b\pm c)}/4$ أو $^{(c\pm a)}/4$
محور لولبى	2_1	إزاحة $^{a}/2$, $^{b}/2$ أو $^{c}/2$ على امتداد محور
	3_1	إزاحة $^{c}/3$
	3_2	إزاحة $^{2c}/3$
	4_1	إزاحة $^{c}/4$
	4_2	إزاحة $^{2c}/4$
	4_3	إزاحة $^{3c}/4$
	6_1	إزاحة $^{c}/6$
	6_2	إزاحة $^{2c}/6$
	6_3	إزاحة $^{3c}/6$
	6_4	إزاحة $^{4c}/6$
	6_5	إزاحة $^{5c}/6$

٦-٢-٣ المجموعات الفراغية: Space Groups

عند تكرار وحدة فى الفراغ فإنه توجد 230 طريقة فقط لترتيبها وهذه تسمى المجموعات الفراغية.

يمكن توصيف المجموعات الفراغية لكل نظام بلورى إذا أرفقنا بكل نقطة فى الشبيكة البلورية عناصر التماثل الخاصة بالنظام البلورى مع الأخذ فى الاعتبار أن محاور الدوران فى التماثل الخارجى يمكن أن تمثل بمحاور لولبية فى المجموعة الفراغية كذلك فإن مستويات الانعكاس فى التماثل الخارجى يمكن أن تمثل بمستويات انزلاق فى المجموعة الفراغية.

يوجد توصيف تفصيلى لكل المجموعات الفراغية الـ 230 فى

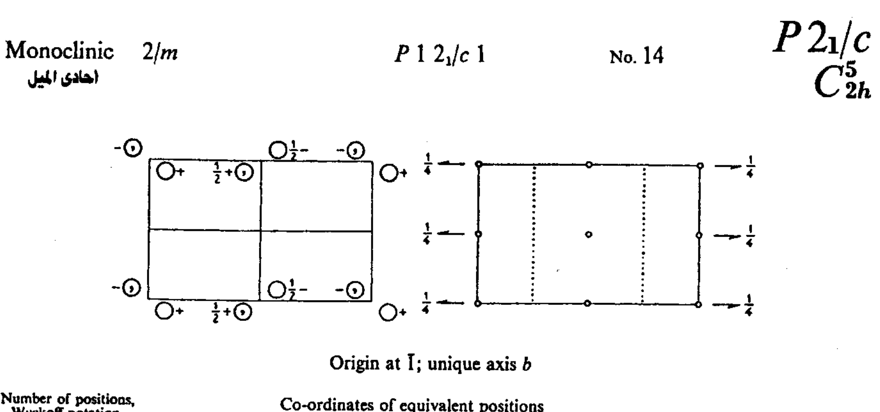
International Tables for x- ray Crystallography vol. 1 (Kynoch Press)

أمثلة :

مثال ١ :

المجموعة الفراغية الشائعة الوجود $P2_1/c$

هذه الشبيكة بدائية Primitive لها محور تماثل ثنائى لولبى يختار عادة على أنه المحور b كما يوجد مستوى تماثل انزلاقى عمودى على المحور b وله إزاحة فى الاتجاه c قيمتها c/2 شكل (٦-٤) ويوضح الشكل أن المحور اللولبى على امتداد المحور b يقع عند c/4 وكذلك مستوى الانزلاق العمودى على المحور b يقع عند b/4 ونتيجة خاصية التكرار من وحدة بنائية لأخرى فإن العناصر تتكرر على أبعاد



شكل (٦-٤)

تساوى نصف أطوال الوحدة البنائية، ويوضح الشكل أيضا أن تقاطع عناصر التماثل نشأ عنه وجود مراكز تماثل تتكرر على أبعاد تساوى نصف أطوال الوحدة البنائية، وقد اختير المركز عند أحد مراكز التماثل هذه $\bar{1}$. ويوضح شكل (٦-٤)

الأماكن المتكافئة داخل الوحدة البنائية وعددها أربعة ولذلك فإن حجم الوحدة اللامتماثلة asymmetric unit تساوى $^1/4$ حجم الوحدة البنائية للبلورة أى أن عدد الوحدات اللامتماثلة هو أربع وحدات، وفى أغلب الأحيان تحتوى كل وحدة على جزىء من المادة، إلا أنه فى بعض الأحيان تحتوى الوحدة على أكثر من جزىء أو جزء من جزىء ربما $^1/2$ أو $^1/4$.

وإذا أخذنا الموضع الأول x, y, z نجد أنه مرتبط بالموضع الثالث $\bar{x}, ^1/2 + y, ^1/2 - z$ بواسطة المحور اللولبى 2_1 على امتداد المحور b كذلك الموضع الرابع $x, ^1/2 - y, ^1/2 + z$ فهو مرتبط بالموضع الأول x, y, z بواسطة مستوى الانزلاق عند $\frac{b}{4}$ أما الموضع الثانى $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ فإنه ينشأ باستخدام مستوى الانزلاق عند $\frac{3b}{4}$.

ويوضح الجدول (٦-٢) الأماكن المكافئة لبعض عناصر التماثل والجدول (٦-٣) به الرموز الخاصة بعناصر التماثل المختلفة.

جدول (٦-٢)

بعض عناصر التماثل والأماكن المكافئة الخاصة بها

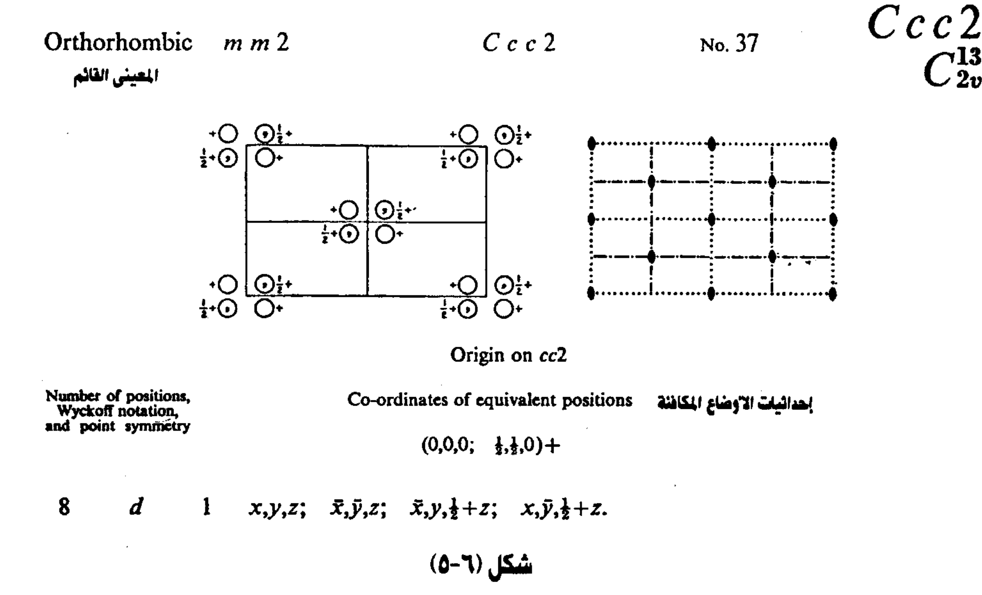
المحور	موازى للاتجاه	الاماكن المكافئة equivalent positions
2	a	$x, \bar{y}, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
2	b	$\bar{x}, y, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
2	c	$\bar{x}, \bar{y}, z \; ; \; x, y, z$
2_1	a	$x+\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
2_1	b	$\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
2_1	c	$\bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2} \; ; \; x, y, z$
المستوى	**عمودى على**	
m	a	$\bar{x}, y, z \; ; \; x, y, z$
m	b	$x, \bar{y}, z \; ; \; x, y, z$
m	c	$x, y, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
a	b	$x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z \; ; \; x, y, z$
a	c	$x+\frac{1}{2}, y, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
b	a	$\bar{x}, y+\frac{1}{2}, z \; ; \; x, y, z$
b	c	$x, y+\frac{1}{2}, \bar{z} \; ; \; x, y, z$
c	a	$\bar{x}, y, z+\frac{1}{2} \; ; \; x, y, z$
c	b	$x, \bar{y}, z+\frac{1}{2} \; ; \; x, y, z$
n	a	$\bar{x}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2} \; ; \; x, y, z$
n	b	$x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2} \; ; \; x, y, z$
n	c	$x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z} \; ; \; x, y, z$

جدول (٦-٣)
الرموز الخاصة بعناصر التماثل المختلفة

عنصر التماثل	الرمز إذا كان عمودى على مستوى	الرمز إذا كان موازى لمستوى	الرمز
مركز تماثل	○	○	$\bar{1}$
محور دورانى ثنائى	⬮	⟷	2
محور دورانى ثلاثى	▲	—	3
محور دورانى رباعى	■	—	4
محور دورانى سداسى	⬢	—	6
محور لولبى ثنائى	⬮	⟷	2_1
محور لولبى ثلاثى	▲	—	3_1
محور لولبى ثلاثى	▲	—	3_2
محور لولبى رباعى	■	—	4_1
محور لولبى رباعى	■	—	4_2
محور لولبى رباعى	■	—	4_3
محور لولبى سداسى	⬢	—	6_1
محور لولبى سداسى	⬢	—	6_2
محور لولبى سداسى	⬢	—	6_3
محور لولبى سداسى	⬢	—	6_4
محور لولبى سداسى	⬢	—	6_5
مرآة	——	┐	m
مستوى انزلاق a	- - - -	┐↓	a
مستوى انزلاق b	- - - -	↰	b
مستوى انزلاق c	......	—	c
مستوى انزلاق n	-·-·-	↘	n
مستوى انزلاق d	·→·-·-	↙↘	d

مثال ٢ : المجموعة الفراغية C c 2

يتضح من رمز المجموعة الفراغية أن الوحدة البنائية متمركزة الوجه C وأنه توجد مستويات انزلاق عمودية على المحورين a و b بإزاحة تساوى $c/2$ كما يوجد محور تماثل ثنائى على امتداد المحور c، أما مركز الوحدة البنائية فهو عند نقطة تلاقى عناصر التماثل الثلاثة (شكل ٦-٥) ومن المعتاد أن يكون المحور الأفقى الموازى لحافة الصفحة هو المحور b أما المحور الرأسى فهو المحور a والمحور c هو المحور خارج مستوى الصفحة والمركز يكون عند الركن الذى يقع عند الناحية الشمالية العلوية من الرسم.



شكل (٦-٥)

والمواضع المتكافئة فى هذه الحالة هى ثمانى مواقع داخل الوحدة البنائية بيانها كالتالى:

$$x , y , z \quad ; \quad \bar{x} , \bar{y} , z$$

$$\bar{x} , y , \tfrac{1}{2}+z \quad ; \quad x , \bar{y} , \tfrac{1}{2}+z$$

$$\tfrac{1}{2}+x , \tfrac{1}{2}+y , z \quad ; \quad \tfrac{1}{2}-x , \tfrac{1}{2}-y , z$$

$$\tfrac{1}{2}-x , \tfrac{1}{2}+y , \tfrac{1}{2}+z \quad ; \quad \tfrac{1}{2}+x , \tfrac{1}{2}-y , \tfrac{1}{2}+z$$

وجدير بالذكــر أن معرفة عــدد المواقع المتكافئة شيء هام فى تعيين التــركيب الداخلى للبلورة كما أن معرفة مكونات الموقع المكافـئ الواحد كافٍ لمعرفة التركيب الكلى داخل البلورة.

مسائل:

١- استنبط إحداثيات الأوضاع المتكافئة لكل من المجموعات الفراغية الآتية:

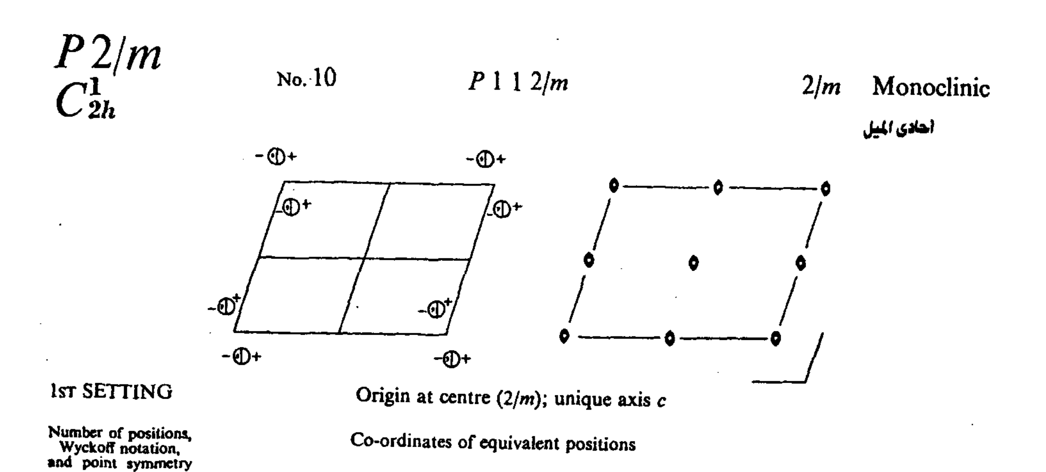
أ - المجموعة الفراغية P2/ m شكل (٦-٦).

ب- المجموعة الفراغية P2 1/ m شكل (٦-٧).

جـ- المجموعة الفراغية P2/ b شكل (٦-٨).

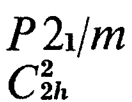
د - المجموعة الفراغية Pnn n شكل (٦-٩).

الإجابة آخر الفصل.



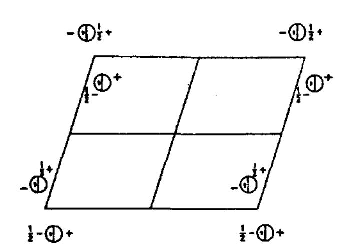
شكل (٦-٦)

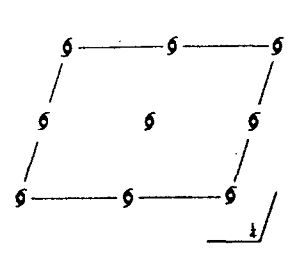




No. 11 $P\,1\,1\,2_1/m$ $2/m$ Monoclinic

احادى الميل





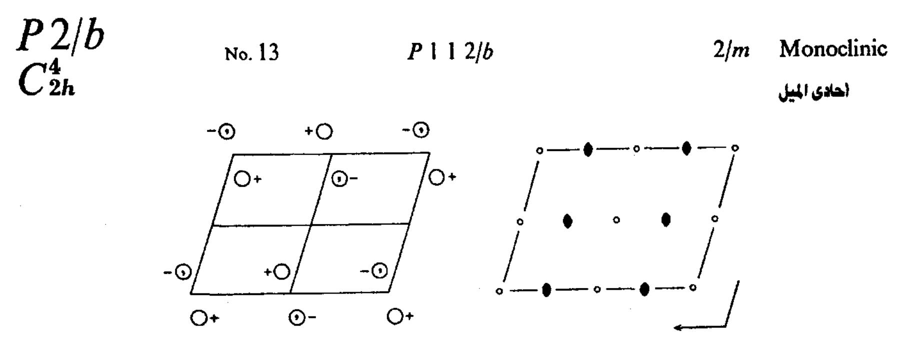
1ST SETTING

Origin at $\bar{1}$; unique axis c

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٦-٧)



1ST SETTING

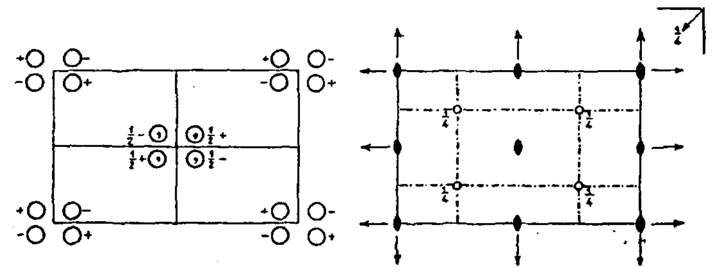
Origin at $\bar{1}$; unique axis c

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٦-٨)

Pnnn No. 48 *P* 2/*n* 2/*n* 2/*n* *m m m* Orthorhombic
D_{2h}^{2} المعينى القائم



Origin at 222, at ¼,¼,¼ from $\bar{1}$ (compare next page for alternative origin)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry — Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٦-٩).

٢- ما هـى عناصر التـماثل الموجـودة فى كل مجـموعـة من المجمـوعات الفراغية الآتية:

أ - المجموعة الفراغية P222 شكل (٦-١٠).

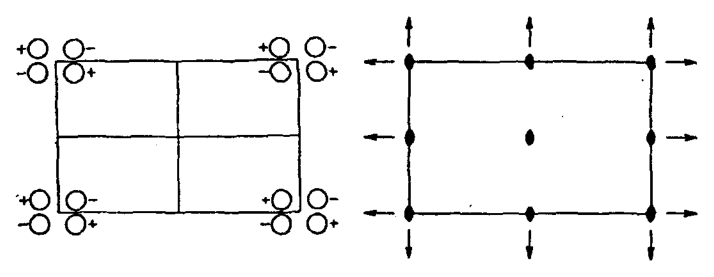
ب- المجموعة الفراغية $P2_12_12$ شكل (٦-١١).

جـ- المجموعة الفراغية $B2/b$ شكل (٦-١٢).

د - المجموعة الفراغية Cc شكل (٦-١٣).

الإجابة آخر الفصل.

*P*222 No. 16 *P* 2 2 2 222 Orthorhombic
D_{2}^{1} المعينى القائم

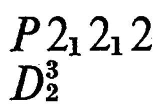


Origin at 222

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry — Co-ordinates of equivalent positions

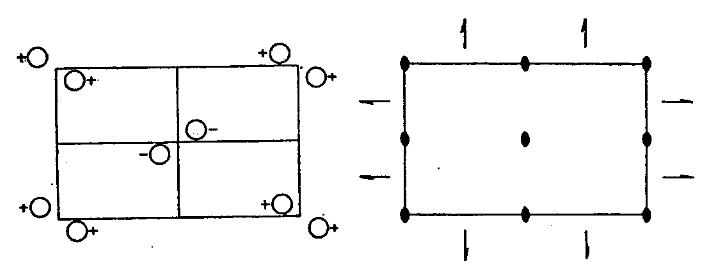
4 *u* 1 $x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ x,\bar{y},\bar{z};\ \bar{x},y,\bar{z}.$

شكل (٦-١٠)



No. 18 $P\,2_1\,2_1\,2$ 222 Orthorhombic

المعيني القائم



Origin at 112 in plane of $2_1 2_1$

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

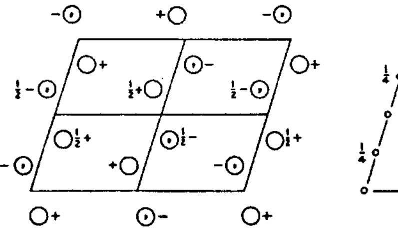
4 c 1 x,y,z; $\bar{x},\bar{y},z$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\bar{z}$.

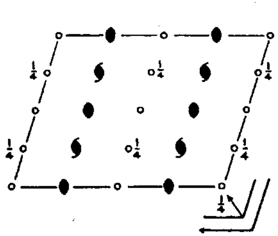
شكل (٦-١١)

$B\,2/b$
C_{2h}^6

No. 15 $B\,1\,1\,2/b$ $2/m$ Monoclinic

احادى الميل





1ST SETTING

Origin at $\bar{1}$ on glide-plane b; unique axis c

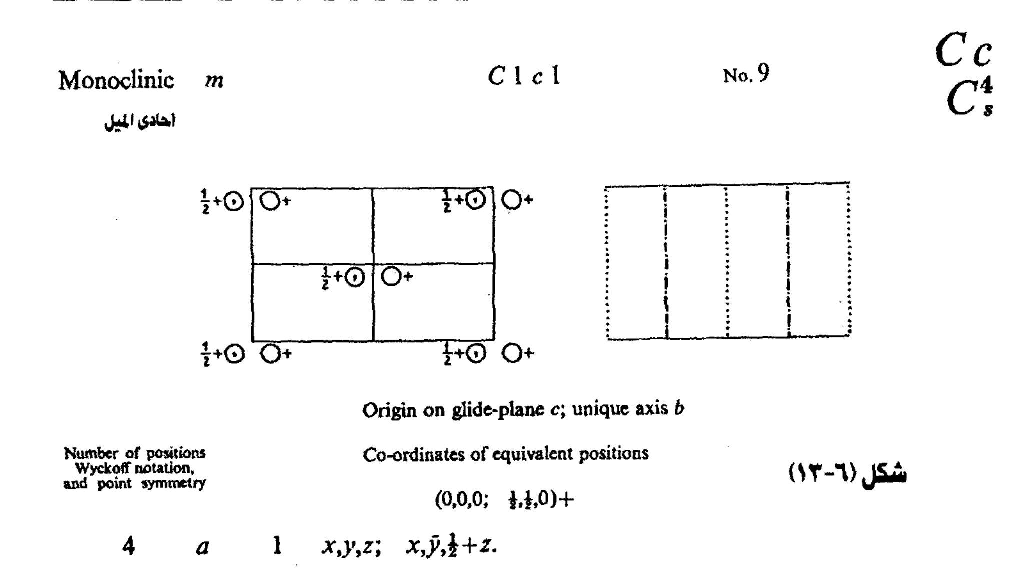
Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

$(0,0,0;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2})+$

8 f 1 x,y,z; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\bar{x},\frac{1}{2}-y,z$; $x,\frac{1}{2}+y,\bar{z}$.

شكل (٦-١٢)



Monoclinic m — احادى الميل — $C\,1\,c\,1$ — No. 9 — Cc — C_s^4

Origin on glide-plane c; unique axis b

Number of positions Wyckoff notation, and point symmetry — Co-ordinates of equivalent positions

$(0,0,0;\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)+$

4 a 1 $x,y,z;\ \ x,\bar{y},\tfrac{1}{2}+z.$

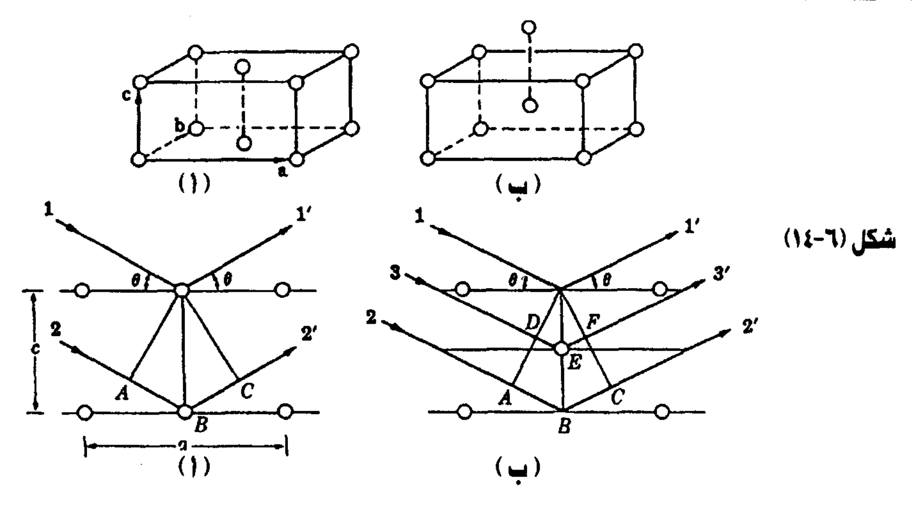
شكل (٦-١٣)

٦-٣ تعيين الترتيب الفراغي:

كل من عناصر التمـاثل التى تحتوى على إزاحة بالإضافـة للإزاحات الثلاث للشبيكة البلورية لهـا تأثير هام ألا وهو القضاء على فصائل مـعينة من طيف حيود الأشعة السـينية. وغياب هذه الفصائل مـن الانعكاسات له أهمية كبيـرة فى مجال التركـيب البلورى لأن كلا مـنها مميز لنـوع معين من هذه الإزاحات؛ وبـذلك فإن قائمـة الانعكاسات الغـائبة لبلورة مـا تكون مميزة للتـرتيب الفراغي لهـذه البلورة والعناصر المحدثة لهـذا الغياب المنتظم Systematic absences هى ثلاثة عناصر ألا وهى: تمركز الشبيكة البلورية، ومستويات الانزلاق، والمحاور اللولبية.

على سبيل المثال الشكل (٦-١٤) يوضح وحدتين من شبيكتين تتبعان النظام المعينـى القائم Orthorhombic كل منهمـا تحتـوى على ذرتين من نفس النوع فى الوحدة البنائية إحداهما متمركزة فى الوسط والأخرى متمركزة فى القاعدة.

الآن ندرس الانعكاس من المسـتوى (001) فى الحالتين فـفى حالة الشـبيكة المتمركزة فى قـاعدتها إذا كان قانون براج يتحـقق لزاوية سقوط θ وطول موجة λ فإن هذا يعنى أن الفرق فى المسار ABC بين الشعاعين `1، `2 يكون طولا مساويا لطول مـوجـة واحد وبذلـك يكون الشـعاعـان `1، `2 فى نفس الطور ويحـدث انعكاس فى الاتجـاه الموضح فى الشكل، وبالمثل فى حـالة الشبيـكة المتمـركزة فى الوسط يكون الشعـاعان `1، `2 فى نفس الطور حيث إن الفرق فى المسـار بينهما



شكل (٦-١٤)

ABC يساوى طول موجة واحد إلا أنه فى هذه الحالة يوجد مستوى آخر من الذرات فى منتصف المسافة بين المستويات (001) والفرق فى المسار DEF بين الشعاعين `1، `3 يكون مساويا تماما لنصف الطول ABC أى مساويا لنصف طول موجة، وعلى ذلك يكون الشعاعان `1، `3 مختلفين تماما فى الطور ويلاشى كل منهما الآخر، وبالمثل الشعاعان `4 (من المستوى التالى)، `2 يلاشى كل منهما الآخر وهكذا بالنسبة لكل البلورة وبذلك لا يظهر الانعكاس من المستوى (001) لأى بلورة متمركزة فى الوسط.

المثل السابق يوضح أن أى إعادة ترتيب للذرات داخل الوحدة البنائية يمكن أن يلاشى بعض الانعكاسات كلياً.

والجدول (٦-٤) يوضح أنواع التمركز فى الشبيكة البلورية ونوع الانعكاسات الغائبة غيابا منتظما نتيجة لذلك التمركز، كما يوضح الجدول (٦-٥) تلك الناتجة من وجود مستويات انزلاق ومحاور لولبية.

كل الشبيكات البلورية المتمركزة فى الوسط تعانى من غياب الانعكاسات التى تكون مجموع معاملات ميلر لها $h+k+\ell$ كمية فردية أما الشبيكات المتمركزة فى الأوجه فإن الانعكاسات التى لا تختفى هى فقط التى تكون معاملات ميلر لها إما كلها كميات فردية أو كميات زوجية.

والجداول الدولية International Tables vol. 1 تحتوى على الانعكاسات التى يمكن الحصول عليها لكل الترتيبات الفراغية وعددها 230.

ففى حالة الترتيب الفراغى $C\,2\,2\,2_1$ كمثال نجد أن الانعكاسات الآتية هى فقط التى يمكن مشاهدتها.

$hk\ell$	$h+k=2n$	hoo	$(h=2n)$
$ok\ell$	$(k=2n)$	oko	$(k=2n)$
$ho\ell$	$(h=2n)$	$oo\ell$	$\ell=2n$
hko	$(h+k=2n)$		

أى أن الانعكاسات $hk\ell$ التى تكون لهـا قيمة $h+k$ عـدد زوجى هى فقط الموجودة.

جدول (٦-٤)

الغياب المنتظم للانعكاسات نتيجة تمركز الشبيكة البلورية

نوع الشبيكة	نوع الانعكاسات الغائبة
متمركزة فى الوسط	$hk\ell$ التى تكون قيم $h+k+\ell$ قيماً فردية
متمركزة فى الوجه A (100)	$hk\ell$ التى تكون قيم $k+\ell$ قيماً فردية
متمركزة فى الوجه B (010)	$hk\ell$ التى تكون قيم $h+\ell$ قيماً فردية
متمركزة فى الوجه C (001)	$hk\ell$ التى تكون قيم $h+k$ قيماً فردية
متمركزة فى كل الأوجه	$hk\ell$ التى تكون قيم $h+k$ أو $k+\ell$ أو $h+\ell$ قيماً فردية

وليس فى الإمكان فى كل الأحوال تحديد المجموعـة الفراغية للبلورة تحديدا أوحداً من دراسة الغياب المنتظم للانعكاسـات والسبب فى ذلك أن عناصر التماثل التى تحتـوى على إزاحات هى فـقط المسببـة لغياب منتظم لـلانعكاسات، وأن كل أشكال الحـيـود الصـادرة عن أى بلورة يكون لها مـركز تماثل حـتى لو أن البلورة ليـست كذلـك حيث ينص قـانون فـريدل على أن انعكاس الأشـعة السـينيـة من مجموعة مستـويات $(hk\ell)$ يكون مساويا للانعكاس من المجموعة $(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$ وعلى هذا فإنه حتـى لو أن البلورة ليس لها مركز تماثل فـإن شكل الحيود لها يكـون له مركز تماثل.

جدول (٦-٥)

الغياب المنتظم للانعكاسات نتيجة وجود عناصر تماثل تحتوى على إزاحة

عنصر التماثل		الانعكاسات المتأثرة	الانعكاسات الغائبة
محور لولبى ثنائى (2_1)	على امتداد a	hoo	$h = 2n + 1 = odd$
محور لولبى رباعى (4_2)	b	oko	$k = 2n + 1$
محور لولبى سداسى (6_3)	c	$oo\ell$	$\ell = 2n + 1$
محور لولبى ثلاثى ($3_2,3_1$)	على امتداد c*	$oo\ell$	$\ell = 3n + 1 , 3n + 2$
محور لولبى سداسى ($6_4,6_2$)			
محور لولبى رباعى ($4_3,4_1$)	على امتداد a	hoo	$h = 4n + 1 , 2$ or 3
	b	oko	$k = 4n + 1 , 2$ or 3
	c	$oo\ell$	$\ell = 4n + 1 , 2$ or 3
محور سداسى لولبى ($6_5,6_1$)	على امتداد c*	$oo\ell$	$\ell = 6n + 1 , 2, 3, 4$ or 5
مستوى انزلاق عمودى على	a		
إزاحة $b_{/2}$ (انزلاق على b)		$ok\ell$	$k = 2n + 1$
$c_{/2}$ (انزلاق على c)			$\ell = 2n + 1$
$c_{/2}+b_{/2}$ (انزلاق على n)			$k + \ell = 2n + 1$
$c_{/4}+b_{/4}$ (انزلاق على d)			$k + \ell = 4n + 1 , 2,$ or 3
مستوى انزلاق عمودى على	b		
إزاحة $a_{/2}$ (انزلاق على a)		$ho\ell$	$h = 2n + 1$
إزاحة $c_{/2}$ (انزلاق على c)			$\ell = 2n + 1$
$c_{/2}+a_{/2}$ (انزلاق على n)			$h + \ell = 2n + 1$
$c_{/4} + a_{/4}$ (انزلاق على d)			$h + \ell = 4n + 1 , 2,$ or 3
مستوى انزلاق عمودى على	c		
إزاحة $a_{/2}$ (انزلاق على a)		hko	$h = 2n + 1$
$b_{/2}$ (انزلاق على b)			$k = 2n + 1$
$b_{/2}+a_{/2}$ (انزلاق علي n)			$h + k = 2n + 1$
$b_{/4}+a_{/4}$ (انزلاق على d)			$h + k = 4n + 1 , 2,$ or 3

الطريقة المتبعة عادة فى تعيين المجموعة الفراغية من بيانات الحيود تتلخص فى إيجاد النظام البلورى ومن معرفة الغياب المنتظم للانعكاسات يمكن تحديد نوع الشبيكة وبعض عناصر التماثل، ومن تماثل شكل الحيود يمكن تحديد مجموعة لاوى للبلورة.

وجدير بالذكر أن كل المعلومات التى يمكن الوصول إليها عن تماثل البلورة أحيانا لا تكون كافية لتعيين المجموعة الفراغية وفى مثل هذه الأحوال يكون تعيين التركيب البلورى والجزيئى من بيانات الحيود تعيينا صحيحا هو الذى يحدد المجموعة الفراغية للبلورة.

تعيين عدد الجزيئات فى الوحدة البنائية:

يمكن قياس كثافة البلورة بطريقة سهلة ألا وهى طريقة الطفو floatation ومن تعيين أبعاد الوحدة البنائية يمكن حساب حجم الوحدة البنائية وبالتالى يكون من السهل حساب وزن المادة فى الوحدة البنائية ومنها يتم حساب n وهو عدد الجزيئات فيها.

فإذا كانت ρ هى كثافة البلورة، M الوزن الجزيئى:

$$\therefore \qquad n = \frac{V \times N \times \rho}{M}$$

حيث N هو عدد أڤوجادرو.

وتعيين العدد n ذو أهمية كبيرة فى تعيين التركيب البلورى حيث إنه بمعلومية المجموعة الفراغية يمكن حساب عدد الجزيئات فى الوحدة غير المتماثلة (عدد الوحدات غير المتماثلة هو عدد الأوضاع المتكافئة) فالجداول الدولية International Tables vol. 1 تحتوى على عدد الأوضاع المتكافئة لكل المجموعات الفراغية.

فى بعض الأحيان تكون معرفة عدد الجزيئات فى الوحدة غير المتماثلة لها تأثير كبير فى تقليل عدد المجاهيل المطلوب معرفتها للوصول لمعرفة التركيب وذلك إذا كانت الوحدة غير المتماثلة تحتوى على $^1/2$ أو $^1/3$ أو $^1/4$ . . من الجزيئى فقط.

مثال: الجدول الآتى يحتوى على المجموعات الفراغية للنظام أحادى الميل Monoclinic والانعكاسات الموجودة فى كل مجموعة.

جدول (٦-٦)

S.G	المركز	شروط وجود الانعكاسات	S.G	المركز	شروط وجود الانعكاسات
P2	2	$hk\ell$, $ho\ell$, oko : لا توجد شروط	$P2/_m$	$2/_m$	لا توجد شروط
$P2_1$	2_1	$hk\ell$: لا توجد شروط $ho\ell$: لا توجد شروط oko : $k = 2n$	$P2_{1/m}$	$\bar{1}$	$hk\ell$: لا توجد شروط $ho\ell$: لا توجد شروط oko : $k = 2n$
C2	2	$hk\ell$: $h + k = 2n$ $ho\ell$: $h = 2n$ oko : $k = 2n$	$C2/_m$	$2/_m$	$hk\ell$: $h + k = 2n$ $ho\ell$: $h = 2n$ oko : $k = 2n$
Pm	m	$hk\ell$, $ho\ell$, oko : لا توجد شروط	$P2/_c$	$\bar{1}$	$hk\ell$: لا توجد شروط $ho\ell$: $\ell = 2n$ oko : لا توجد شروط
Pc	c	$hk\ell$: لا توجد شروط $ho\ell$: $l = 2n$ oko : لا توجد شروط	$P2_{1/c}$	$\bar{1}$	$hk\ell$: لا توجد شروط $ho\ell$: $\ell = 2n$ oko : $k = 2n$
Cm	m	$hk\ell$: $h + k = 2n$ $ho\ell$: $h = 2n$ oko : $k = 2n$	$C2/_c$	$\bar{1}$	$hk\ell$: $h + k =2n$ $ho\ell$: $\ell =2n , h=2n$ oko : $k = 2n$
Cc	c	$hk\ell$: $h + k = 2n$ $ho\ell$: $l = 2n , h = 2n$ oko : $k = 2n$			

استنبط الترتيب الفراغى للبلورات التى رصدت لها الشروط الآتية لظهور الانعكاسات المختلفة:

أ-

$hk\ell$: لا توجد شروط

$ho\ell$: لا توجد شروط

oko : $k = 2n$

ب-

$hk\ell$: لا توجد شروط

$ho\ell$: $\ell = 2n$

oko : $k = 2n$

جـ-

$hk\ell$: $h+k = 2n$

$ho\ell$: $h = 2n$

oko : $k = 2n$

د -

$hk\ell$: لا توجد شروط

$ho\ell$: لا توجد شروط

oko : لا توجد شروط

(الإجـــابة : أ- $p2_1$ أو $P2_{1/m}$ ب- $P2_{1/c}$ جـ- C_2 أو $C_{2/m}$ د- $P2$ أو Pc أو $P^2/_m$)

إجابات الأسئلة ص ١٧٢ ، ١٧٤ :

١ - أ - $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\bar{x},\bar{y},z$; $x,y,\bar{z}$; x,y,z

ب - $x,y,\frac{1}{2}-z$; $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}+z$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; x,y,z

جـ - $x,\frac{1}{2}+y,\bar{z}$; $\bar{x},\frac{1}{2}-y,z$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; x,y,z

د - $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z$; $\bar{x},\bar{y},z$; x,y,z

$\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z$; $\bar{x},y,\bar{z}$; $x,\bar{y},\bar{z}$

٢- أ - ثلاثة محاور تماثل ثنائية على امتداد المحاور a- ، b - ، c-.

ب- محـوران لولبيان على امتـداد المحورين a- ، b-، وكذلك مـحور ثنائى على امتداد المحور c-.

جـ- محور تماثل ثنائى على امتداد المحور c-، كذلك مستوى انزلاق عمودى على c- عند $c/4$ بإزاحة $b/2$، بالإضافة لأن الشبيكة مـتمركزة فى الوجه B (يلاحظ عناصر التماثل التى ظهرت إضافيـة وأهمها مركز التماثل عند المركز).

د - مستوى انزلاق عمودى على b- بإزاحة $c/2$ كما أن الشبيكـة متمركزة فى الوجه C.

✿ ✿ ✿ ✿ ✿

العوامل المؤثرة
فى شـدة أشـعة الحيـود

الفصل السابع

٧-١ اختزال بيانات الحيود: Data Reduction

بيانات شدة أشعة الحيود المجمـعة بالوسائل الموضحة سابقا تكوِّن المادة الأساسية (الخام) التى يتم منها تعيين التركيب البلورى والمعالجة المبدئية لهذه القيـاسات تكون بتحويلها إلى شكل يجعلها أسهل فى استخدامها.

٧-١-١ تصحيح لورنتز وتصحيح الاستقطاب:

Lorentz and Polarization Correction

أهم كميـة يمكن استنتاجها من قـياسات شدة أشعـة الحيود هى القـيمـة العـددية لمعـامل التركـيب Structure factor $|F_{hk\ell}|$ modulus والعلاقة بين هذه الكمـية وشدة الأشعة المقاسـة عمليا هى كالآتى:

$$|F| \propto \sqrt{I} \qquad (7-1)$$

وهى أيضا يمكن حـسابها نظريا بمعرفـة أوضاع الذرات فى الوحدة البنائيـة للبلورة ومعـاملات التركيـب هذه هى أيضا التى تستـخدم فى حساب خرائـط الكثافة الإلكترونيـة التى يمكن منها تعـيين أماكن الذرات. مـن أجل هذه الأسبـاب فـإنه من المعتـاد تحويل شـدة الانعكاسات المقاسـة عمليا إلى مـعاملات التـركيب

باستخدام برنامج على الحاسب الآلى حيث تستخدم بعد ذلك فى الحسابات اللازمة.

العلاقة بين $|F_0|$ & $\sqrt{I}$ تعتمد على عوامل كثيرة بعضها عوامل هندسية تعتمد على الانعكاسات الفردية وعلى الجهاز المستخدم فى القياس ومن ناحية المبدأ يمكن الأخذ فى الاعتبار هذه العوامل بدرجة كبيرة من الدقة ومعالجتها ويمكن كتابة المعادلة (7-1) كالآتى:

$$|F_{hk\ell}| = \sqrt{\frac{k\, I_{nk\ell}}{L_p}} \qquad (7\text{-}2)$$

حيث P هى معامل الاستقطاب ويعطى بالمعادلة:

$$P = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \qquad (7\text{-}3)$$

أى أنه دالة فى 2θ ولا يعتمد على الطريقة التى جمعت بها النتائج أما معامل لورنتز L فهو يعتمد على طريقة قياس شدة الانعكاسات، فإذا استخدم تكنيك الميل المتساوى لفايزنبرج Equi- inclination Wiessenberg Technique فإنه يأخذ القيمة:

$$L = \frac{\sin\theta}{\sin 2\theta \sqrt{\sin^2\theta - \sin^2\mu}} \qquad (7\text{-}4)$$

حيث μ هى زاوية تساوى الميل وبذلك فإنه فى حالة الانعكاسات فى المستوى الصفرى zero- layer فإن المعادلة تختصر إلى:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta} \qquad (7\text{-}5)$$

وهذه هى المعادلة التى تطبق أيضا على الانعكاسات التى تقاس على جهاز الحيود للبلورات الأحادية Four- circle diffractometer.

أما المعامل k الذى يظهر فى المعادلة (7-2) فإنه يعتمد على حجم البلورة وشدة الشعاع الساقط وثوابت أخرى وقيمتها تكون ذات أهمية فقط عندما نحتاج حساب قيم | F | المطلقة ولكن من المعتاد حذف هذا المعامل k من حسابات اختزال البيانات وتكون النائج هى قيم معامل التركيب النسبى | F relative | التى تعرّف كالآتى:

$$|F_{re\ell}| = k' |F_0| = \sqrt{I_{hk\ell}/L_P} \qquad (7\text{-}6)$$

عملية استنباط المقياس بين $|F_{re\ell}|$, $|F_0|$ عادة تجرى فى مرحلة متأخرة نوعا وذلك بمقارنة قيم $|F_{re\ell}|$ مع قيم $|F_{calculated}|$ ($|F_{calc}|$) التى يتم حسابها بعد معرفة التركيب وحيث إن التكنيك يضيف متغيرا واحدا (وفى بعض الأحيان عددا من المتغيرات إذا كانت عملية القياس ستتم لكل مستوى من الانعكاسات على حدة) فإن تأثير ذلك لا يكون له خطورة على دقة النتائج النهائية.

معامل الاستقطاب P ينشأ نتيجة لطبيعة الأشعة السينية والطريقة التى تتغير بها كفاءة الانعكاس بتغير زاوية الانعكاس، فشعاع الأشعة السينية المعتاد يكون غير مستقطب أى أن المتجهات الكهربية المصاحبة للفوتونات يمكن أن تأخذ أى اتجاه عمودى على اتجاه الانتشار.

ومعامل لورنتز (L) ينشأ لأن الوقت اللازم لكى تمر نقطة فى الشبيكة العكسية بسطح كرة الانعكاس لا يكون ثابتا ولكنه يتغير مع تغير موضع النقطة فى الفضاء العكسى (reciprocal space) وكذلك الاتجاه الذى تقترب منه النقطة نحو الكرة. وأبسط الحالات هى تلك الخاصة بالمستوى الصفرى للفيلم المؤخذ للبلورة الدوارة أو لفيلم فايزنبرج، فالبلورة هى والشبيكة العكسية يدوران بسرعة زاوية ثابتة ω وعلى هذا فإن السرعة الخطية لنقطة فى الشبيكة العكسية عند اقترابها من الكرة هى:

$$\upsilon = d^* \omega \qquad (7\text{-}7)$$

$$\upsilon = (2\sin\theta)\, \omega \qquad (7\text{-}8)$$

والوقت اللازم للنقطة لكى تمر خلال الكرة على المسار الذى طوله P هو:

$$t = P/\upsilon \qquad (7\text{-}9)$$

$$t = \frac{P}{2\omega \sin\theta} \qquad (7\text{-}10)$$

وطول المسار يعتمد على الزاوية بين سطح الكرة والمسار الذى تتبعه نقطة الشبيكة العكسية. ويمكن إثبات أن:

$$P \propto \frac{1}{\cos\theta} \qquad (7\text{-}11)$$

وبحذف الكمية الثابتة فى المعادلة (7-10) وهى ω ينتج أن:

$$t = \frac{1}{2\cos\theta \sin\theta} \qquad (7\text{-}12)$$

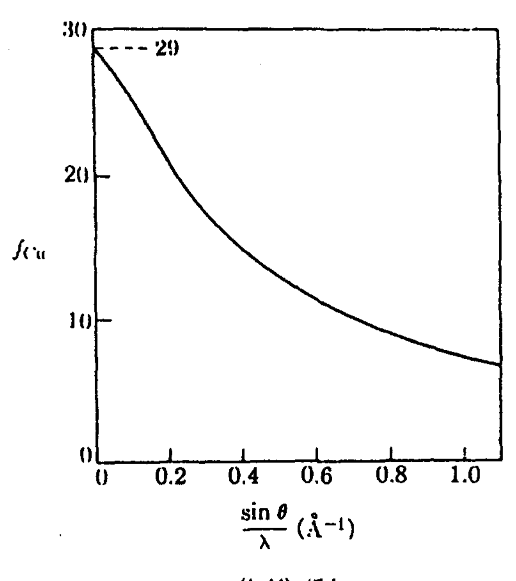
وحيث إن: $2 \cos \theta \sin \theta = \sin 2\theta$

فالمعادلتان (7-12)، (7-5) متساويتان ماعدا ثابت التناسب.

الصورة المركبة للمعادلة (7-4) فى حالة طريقة التصوير لفايزنبرج تنشأ من حقيقة أن طول المسار هو دالة لكل من θ، μ. وفى برامج اختزال بيانات الحيود تكون شدة الانعكاسات لمستويات ميلر المختلفة هى المعلومات الداخلة للبرنامج مع أطوال الوحدة البنائية للبلورة كما يجب التعريف بالطريقة التى استخدمت فى تجميع شدة الانعكاسات هل هى باستخدام جهاز الحيود single crystal diffractometer أو بطريقة فايزنبرج حتى تستخدم المعادلة المناسبة لحساب تصحيح لورنتز وفى حالة استخدام طريقة فايزنبرج يجب إدخال بيان بزاوية الميل μ الخاصة بكل مستوى.

٧-١-٢ معاملات التشتت الذرى: Atomic Scattering Factors

يمكن إثبات أنه إذا افترضنا أن الذرات تكون كـروية الشكل فإن قدرتها على تشتـيت الأشعة تكون معـتمدة فـقط على نوع الذرة، $(\sin\theta)/\lambda$ وقدرة الذرة على تشتيت الأشعة لانعكاس معين تسمى معـامل التشـتـت (الاستطارة) الذرى (f) ويعـبـر عنه بدلالة قـدرة عـدد مكافـئ من الإلكتـرونات يـقع فى مكان نواة الذرة.



شكل (٧-١)

معامل التشتت لذرة النحاس

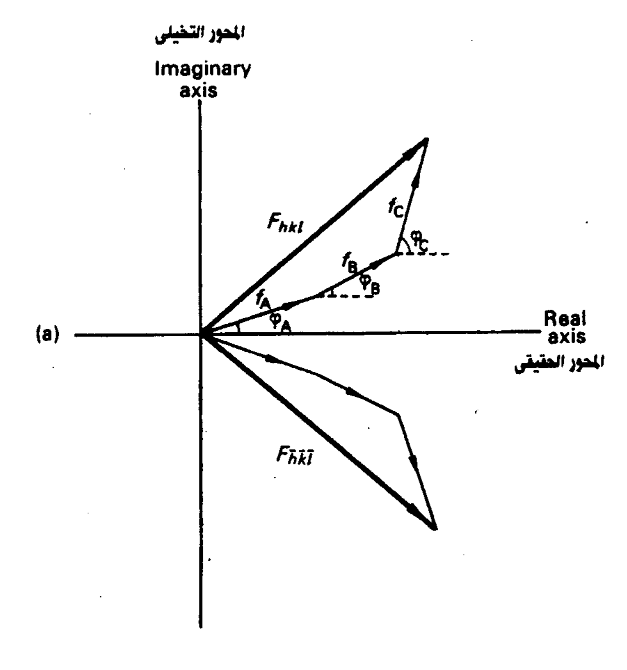
وتغير معامل التشتت للنحاس مع $\sin\theta/\lambda$ مـوضـح بشكل (٧-١) وعندما تكون الكمية $\sin\theta/\lambda$ مساوية للصفـر تكون قيمـة معامل التـشتت دائما مسـاوية لعدد الإلكترونات فى الذرة وعند زيادة $\sin\theta/\lambda$ تقل قيـمة معامل التشتت للذرة لأن أشعة إكس المشتـتة من أى إلكترون فى جـزء ما من الذرة يكون لدرجة متزايدة غـير متحد فى الطور مع الأشعة المشـتتة من أجزاء أخرى من السحابة الإلكترونية، وعلى هذا فإن التغير فى معامل التشتت هو نتيجة الحجم المحدود للذرة باعتبارها هى المصدر المُشتِتْ.

الأشكال البيانـية للذرات الأخرى تشبه ذلك الخـاص بذرة الكربون وتختلف عنه فى قيمة المعـامل عندما تكون الكمية $\sin\theta/\lambda$ مساوية للصفـر وكذلك تختلف عن بعضها فى تفـاصيل الشكل البيانى، وهذه الأشكال تم حسابها لعـدد كبير من الذرات باستخدام توزيعات إلكترونية مخـتلفة ونتيجة هذه الحسابات النظرية مدونة فى الجداول العالمية لعلم البلورات International Tables vol. 3.

وكتقريب أولى يمكن اعتبار القدرة على التشتيت للأنواع المختلفة من الذرات متـساوية بغض النظر عن الأشـعة المسـتخدمـة (كل الأشعـة ذات أطوال الموجات المختلفة).

٧-١-٣ التشتت الشاذ:

Anomalous Scattering



إن أى انعكاس ما هو إلا الجمع المتجهى للموجات المشتتة من الذرات المختلفة الموجودة فى الوحدة البنائية، وشكل (٧-٢) هو شكل متجهى فيه F_A, F_B , F_C هى سعة المتجهات، φ_A ، φ_B ، φ_C هى أطوار الموجات المشتتة بواسطة الذرات C, B, A فى وحدة بنائية لا تحتوى على مركز تماثل.

ومع أن المحصلتين $F_{hk\ell}$, $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}$ يختلفان فى أطوارهما إلا أنه يكون لهما نفس القيمة العددية ولذلك فإن شدة الانعكاسين تكون واحدة وقانون فريديل ينطبق فى هذه الحالة.

شكل (٧-٢)

ويلاحظ أننا افترضنا أن زوايا الطور φ_A، φ_B، . . . تعتمد فقط على موضع الذرات المشتتة للموجات أى أن الذرات عند تشتيتها للأشعة لا تحدث أى تغير إضافى فى زوايا الطور النسبية وفى العادة يكون هذا صحيحا إلا أنه يوجد بعض الاستثناءات وذلك فى حالة بعض الذرات التى تكون

حافة الامتصــاص لها بالقرب من تردد الأشعة الساقطة إذ إنها تحدث تغــيرا إضافيا فى زوايا الطور، وهذا يسمى التشتت الشاذ، وحيث إن معامل التشتت يتم حسابه بافتــراض أن الإلكترونات فى الذرة يمكن اعتــبارها حرة وهذا الافــتراض يجب أن يعدل فى حالة التشــتت الشاذ إذ يجب الأخذ فى الاعتبار تفــاعل الأشعة الساقطة على الإلكتــرونات المرتبطة بالنواة حــيث إن هذا التــفاعل هو الذى يحــدث حافــة الامتصاص، والشكل يوضح هذا التعديل إذ إن معامل التشتت البسيط يصبح كمية مركبة $f + f' + f''$ والجزء التخيلى f'' هو الذى يهمنا حيث إن هذه المركبة هى التى تدخل التغير فى الطور. وتأثير وجود ذرات لها تشتت شاذ فى حالة البلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل موضح بالشكل. فــالجزء التخيلى f''_C يجعل المحصلتين $F_{hk\ell}$, $F_{\overline{hk\ell}}$ مختلفتين فى القيمة وزاوية الطور.

٧-١-٤ الامتصاص: Absorption

إجراء التصحيح للامتصاص هو أصعب التصويبات التى تجرى وكذلك أقلها حدوثا وحيث إن الامــتصاص هو أحد المصادر الرئيســية للأخطاء التى ما زالت لم يجر لهــا تصويب فى حالات التــعيين الدقيق للــتركيب فإن إزالــة تأثيرها يكون ذا أهمية كبيــرة. وصعوبة إجراء تصويب للامتصاص يكمن فى الحــسابات المعقدة فى الحــالات العامــة فــلإجــراء تصحــيح للامــتــصاص لأى انعكاس يــجب حســاب الامتــصاص الحــادث على الطول الذى يسلكه الشــعاع المنعكس من كل جــزء من البلورة ثم تجمع هذه النتائج لتعطى الانعكاس من كل البلورة.

٧-١-٥ الاضمحلال الأولى والثانوى: Primary and Secondary Extinction

تصور داروين Darwin أن الفرق بين شدة الانعكاس من البلورات الحقــيقية وتلك المتوقعة من بلورات مثــالية ينشأ نتيجة عاملين أسمــاهما الاضمحلال الأولى والثانوى، وأن كلا مــنهما يعمل كمــعامل امتصــاص إضافى عند زاوية الانعكاس الدقيقة؛ فالبلورة المثالية التى لا تكون عند الوضع الذى يعطى انعكاس براج تحدث امتصاصا صغيرا ولكن محددا لأشعة إكس التى تمر خلالها حسب المعادلة :

$$I = I_0 \, e^{-\mu x}$$

وأثناء حدوث انعكاس براج تقوم كل المستويات المتتالية بعكس كمية صغيرة من الطاقة من الشعاع الساقط وتكون النتيجة أن الشعاع أضعف كلما مررنا إلى مستويات أسفل المستوى السطحى.

وبالإضافة لذلك فإن جزءا من الموجات المنعكسة يمكن أن يتعرض لعملية انعكاس للمرة الثانية من الوجه السفلى للذرات مما يجعل الموجات تعود بالعكس فى اتجاه الشعاع الساقط حيث يحدث تداخل بينها محدثا اضمحلالا زائدا فى شدة الأشعة الساقطة. وهذان التأثيران يعملان أثناء عملية الانعكاس من المستويات الذرية ذلك بالإضافة لمعامل الامتصاص العادى μ ، هذا الامتصاص غير العادى يسمى الاضمحلال الأولى Primary extinction وتأثيره يكون أقل فى حالة الانعكاسات عند الزوايا الكبيرة، وتكون النتيجة أن نتائج قياس الانعكاسات الكبيرة الشدة تكون عادة أقل مما يجب أن تكون عليه بالمقارنة بالانعكاسات الضعيفة.

وحيث إن معظم البلورات الحقيقية هى بلورات غير مثالية وهى قريبة من نوع البلورات الفسيفسائية التركيب mosaic فإن مثل هذه البلورات إذا كانت فى وضع يسمح بحدوث انعكاس من أحد مستوياتها فإن الشعاع الساقط سوف ينعكس من عدد كبير من الكتل البلورية crystal blocks التى تكون فى وضع يحقق زاوية براج لهذا المستوى، وعند دوران هذه البلورة قليلا يصبح وضع هذه الكتل غير محقق لزاوية براج ولكن يمكن لعدد جديد من الكتل أن يصبح فى وضع صحيح محققا لزاوية براج ويكون شعاع الحيود الكلى هو مجموع هذه المساهمات contributions خلال مدى زاوية براج ولأن الكتل البلورية تكون بعيدة قليلا عن الوضع الصحيح فإن الشعاع المنعكس تكون طاقته أكثر مما لو أن البلورات كانت مثالية، وخلال انبعاث شعاع الحيود هذا تكون الكتل البلورية القريبة من السطح سببا فى تقليل شدة الشعاع النافذ إلى الكتل البلورية الغائرة فى الداخل، ونفس الشىء يحدث للشعاع خلال خروجه من البلورة وهذا يزيد من معامل الامتصاص عن القيمة العادية لمعامل

الامتـصاص للبلورة μ وهذا يسـمى الاضمـحلال الثـانوى، كمـا أن هذه الكتل البلورية الصغيرة يمكن أن تعانى أيضا من الاضـمحلال الأولى ويظهر الاضمحلال الثـانوى بوضوح فى حـالة الانعكاسـات القوية أكـثر مـنه فى حالة الانعكاسـات الضعيفة.

والمساحيق التى يقـع حجم بلوراتها بين 10^{-2} cm ، 10^{-3} cm لا تعانى من هذا التأثير نتيـجة لقلة عدد الحبيبـات البلورية فى العينة التى يحدث أن تكون فى وضع يسمح بالانعكاس للأشعة الساقطة.

وبصفة عامة فإن التصحـيح لعامل الاضمحلال هو شىء غاية فى الصعوبة ولكن يمكن الاستفـادة من نتائج حيود الأشعـة السينية بدون إجراء تصـحيح لهذا التأثير.

٧-٢ القياس المطلق ومعامل الحرارة:

Absolute Scaling and Temperature Factors

مع أن المعلومات المحتواه فى نتائج اختزال بيانات الحيود لا يمكن استخدامها بصفة مـباشرة فى تعيين التـركيب البلورى إلا أنه يمكن الحصول منهـا على حقائق مفيدة فمن المقارنة بين البيانات العملية وتلك المتوقعة نظريا لبلورة تتكون من ترتيب عشوائى للذرات يمكن وضع قيم F فى المقياس المطلق كـذلك يمكن الحصول على مـعامل الذبذبة الحـرارى للذرات وتسـمى هذه الطريقـة طريقة ويلسـون A. J. C. Wilson.

وكمقدمـة لهذه الطريقة يجب أن نأخذ فى الاعتبـار تأثير درجة الحرارة على شدة الأشعـة المنعكسة فكما أوردنا سابقـا فإن انخفاض قدرة الذرة على التـشتيت للانعكاسات التى تزيد فـيها قيـمة $\sin\theta/\lambda$ يعزى إلى حـجم السحابة الإلكتـرونية المحدودة حـول النواه. وكلما ازدادت هـذه السحابة لعـدد معين من الإلكـترونات ازدادت سرعة النقصـان فى معامل الاستطارة (التشتت). والشكل البـيانى الطبيعى لمعامل الاسـتطارة يمكن حسابه على أسـاس التوزيع الإلكتـرونى فى الذرة الساكنة

ولكن فى الواقع تكون الذرات فى البلورات دائمـا متذبذبة حـول أماكنهـا الساكنة ومقدار الـتذبذب يعتمـد على درجة الحرارة وكتلة الذرة وكـذلك على القوى التى تجعلها ثـابتة فى مكانها بواسطة رابطة تساهمـية مثلا أو غـيرها وبصفة عـامة كلما ازدادت الحرارة ازدادت الذبذبة.

ويكون تأثير الحركـة الحرارية هذه هو انتشار الكثافة الإلكتـرونية على حجم أكبر، وهذا يجعل قدرة الذرة على الاستطارة تقل بسـرعة أكثر منها فى حالة الذرة المثـالية فى التـركـيب الساكن، وقـد أمكن نظريا وعـمليـا إثبات أن القـدرة على الاستطارة تتغير حسب المعادلة:

$$e^{-B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \qquad (7\text{-}14)$$

حيث تكون العـلاقة بين B ومتـوسط السـعة المربعـة $\left(\overline{\mu^2}\right)$ للذبذبة الذرية كالآتى:

$$B = 8\,\pi^2\,\overline{\mu^2} \qquad (7\text{-}15)$$

أى أن معامل الاستطارة لذرة حقيقية ليس ببساطة f_0 ولكنه عبارة عن:

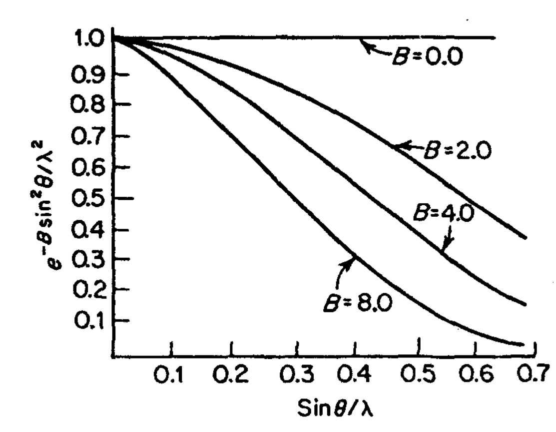
$$f = f_0\ e^{-B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \qquad (7\text{-}16)$$

انظر شكل (٧-٣)

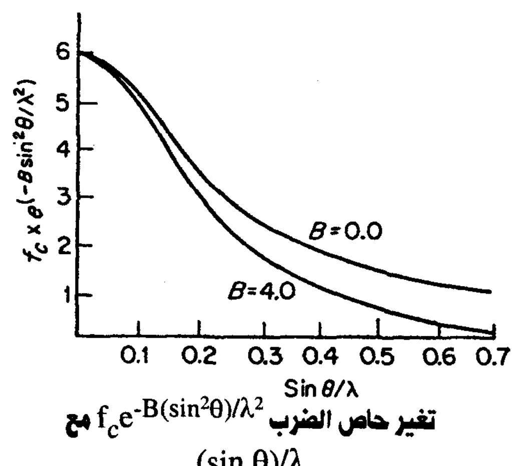
ومن الأفضل الحصول على قيمة B للبلورة كلها قبل بداية تعيين التركيب، ومع أن التجارب أثبـتت أنه يمكن التكهن بقيمـة عادة تكون ما بين 2.0 إلى 5.0Å إلا أن طريقة ويلسون تعطينا قيمة أدق.

والآن دعنا نُعرِّف قيـمة لمتوسط شدة الانعكاس التى صـوبت لمعاملى لورنتز والاستقطاب Lp بحيث تكون كالآتى:

$$\bar{I}_{re\ell} = \left\langle \left|F_{re\ell}\right|^2 \right\rangle_{av} \qquad (7\text{-}17)$$



تغير معامل التذبذب الحرارى مع $\sin\theta/\lambda$



تغير حاص الضرب $f_c e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2}$ مع $(\sin\theta)/\lambda$

شكل (٧-٣)

وفى حالة الوحدة البنائية التى تحتوى على عدد N من الذرات يمكن إثبات أن متوسط شدة الانعكاس نظريا يعطى بالمعادلة:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{i=1}^{N} f_i^2 \qquad (7\text{-}18)$$

أى أن متوسط شدة الأشعة يعتمد على ما هو موجود فى الوحدة البنائية للبلورة وليس على مكان وجودها، وحيث إن المشكلة هى مشكلة إحصائية فلذلك نشأت صعوبات إن كانت محتويات الوحدة تختلف كثيرا عن التوزيع العشوائى ولكن فى حالة المركبات العضوية فالحال ليس كذلك والنسبة بين $\bar{I}_{abs}$ و $\bar{I}_{rel}$ يجب أن تكون هى مقدار معامل القياس scaling factor المطلوب معرفته لكى تغير قيم I_{rel} إلى المقياس المطلق، ولكن الموضوع لا يتم بهذه البساطة لسببين أولهما أن قيم F ليست ثابتة ولكنها تتغير بتغير $\sin\theta/\lambda$ ولذلك قيم $\bar{I}_{abs}$ تتغير هى الأخرى مع تغير $\sin\theta/\lambda$ وهذا التغير عادة يؤخذ فى الاعتبار ولذلك يقسم الفضاء العكسى reciprocal space إلى قشيرات متحدة المركز ورقيقة السمك بحيث إن التغير فى قيمة F مع $\sin\theta/\lambda$ خلال كل قشرة يمكن إهماله ثم يحسب المتوسط لقيم I_{rel}s من الانعكاسات فى كل قشرة على حدة، وهذه القيم لـ $\bar{I}_{rel}$ يمكن أن تقارن بعد ذلك مع القيم المحسوبة $\bar{I}_{abs}$ من قيم F الخاصة بكل قشرة.

أما المشكلة الثانية وهى الأخطر فهى أن قيم f's اللازمة للمعادلة (7-18) هى تلك القيم التى تصف الذرات كما هى فى البلورة أى أنها تتذبذب بفعل الحرارة ولذلك يجب أن تتحد المعادلتان (7-17)، (7-18).

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{i=1}^{N} f_{0i}^2 \ e^{-2B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \qquad (7\text{-}19)$$

ولتعيين قيمة B نفترض أن لها نفس القيمة لكل الذرات. .

$$\therefore \bar{I}_{abs} = e^{-2B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \sum_{i=1}^{N} f_{0i}^2 \qquad (7\text{-}20)$$

والآن إذا كانت:

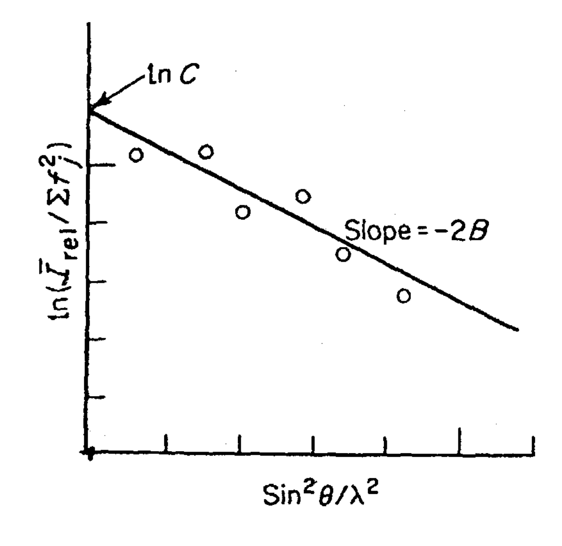
$$\bar{I}_{re\ell} = C\,\bar{I}_{abs} \qquad (7\text{-}21)$$

$$\therefore \bar{I}_{re\ell} = C\,e^{-2B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \sum_{i=1}^{N} f_{0i}^2 \qquad (7\text{-}22)$$

$$\frac{\bar{I}_{re\ell}}{\sum_{i=1}^{N} f_{0i}^2} = Ce^{-2B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \qquad (7\text{-}23)$$

$$\therefore \ell n\left(\frac{\bar{I}_{re\ell}}{\sum_{i=1}^{N} f_{0i}^2}\right) = \ell n\,C - 2B\left(\sin^2\theta\right)\Big/\lambda^2 \qquad (7\text{-}24)$$

وهكذا إذا تم حساب الجانب الأيسر من المعادلة لكل قشرة لها القيم الثابتة. انظر شكل (٧-٤).



شكل (٧-٤)
طريقة ويلسون لتعيين معامل القياس والمعامل الحرارى

٧-٣ التماثل: Symmetry

من النتائج ذات الفائدة التى يمكن الحصول عليها من دراسة شدة الانعكاسات هو بعض المعلومـات عن احتمـال وجود مركـز تماثل من عدمه فى الـبلورة، فكما ذكرنا من قبل أن معظم المجموعات الفراغية لا يمكن تعيينها تماما بمعرفة الانعكاسات الغائبة بصفة منتظمة؛ فمع أن متوسط شدة الانعكاسات تعتمد كما أوضحنا من قبل فقط على طبيعة محتـويات الوحدة البنائية للبلورة وليس على توزيعها ولكن الوضع ليس كذلك بالنسبة لتوزيع شدة الانعكاسات حول هذا المتوسط.

أوضح ويلسون وآخـرون أن شدة الأشعة من البلورات التى لا تحـتوى على مركز تماثل تميل إلى أن تشكل حزمة أكثر إحكاما حول هذا المتوسط عنها فى حالة تلك التى تحتوى على مـركز تماثل ونتيجة لهـذه الحقيقة فالبلورات التى لهـا مركز تماثل تميل إلى أن يكون لها انعكاسات ضعيفة أو غير مرئية أكثر من تلك البلورات التى ليس لها مركز تماثل.

وقد ابتكرت اخـتبارات عددية كثـيرة لمقارنة التوزيع لشـدة الانعكاسات مع ذلك التوزيع المتنبأ به نظريا والاخـتبار الشائع الاستخـدام هو ذلك الخاص بالعلماء هوويلز وفيليب وروجرز Howells, Phillips and Rogers وهو يشتمل على تعيين النسـبة N(z) من الانعكاسات (باستـثناء تلك الغـائبة بصـفة منتظمـة) التى تقل شدتهـا عن نسبة محددة من الشدة المتوسطة ثم رسم هذه القـيم بيـانيـا مع بعضها.

يـوضح شـكـل (٧-٥) الرسم البيـانى النظرى لكل من التوزيعين ذوى مـراكز التـماثل ($\bar{1}$) والخـالـين منه (1) بينمـا يوضح الجدول قيم N(z) كدالة فى المعادلة $Z = I/\bar{I}$

شكل (٧-٥)

يوضح الشكل أنه يوجد فرق كبير بين الشكلين وفى التجارب العملية يكفى أن نفرِّق بين التوزيعين، ولسوء الحظ أن وجود تماثل معين أو شبه تماثل فى الوحدة البنائية سواء أكانت بين عناصر التماثل للترتيب الفراغى (للمجموعة الفراغية) أم لا فإنها يمكن أن تتسبب فى أن تؤثر فى التوزيع فيصبح له شكل التوزيع الخاص بالتماثل ($\bar{1}$) حتى لو كانت البلورة ليس لها مركز تماثل.

لذلك فإن ظهور شكل يماثل ذلك التوزيع الخاص بالبلورات التى تحتوى على مركز تماثل لا يعتبر برهانا على أن البلورة لها مركز تماثل إلا أن الحصول على التوزيع الخاص بالبلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل يدل دلالة واضحة (قوية) على أن المجموعة الفراغية ليس لها مركز تماثل.

وهذا الاختبار للكشف عن وجود مركز التماثل يجرى عادة بعد تقسيم الانعكاسات إلى قشيرات لقيم $(\sin\theta)/\lambda$ كما هو الحال فى رسم ويلسون Wilson plot ونتائج التوزيع التى نحصل عليها من كل قشرة تستخدم للحصول على القيمة المتوسطة للنتيجة الكلية.

٧-٤ نظرية المعامل التركيبى: Theory of Structure Factor

تعتبر المعادلات التى تعبر عن معامل التركيب $F_{hk\ell}$ كدالة فى أماكن الذرات المكوِّنة للتركيب ومعاملات ميلر ذات أهمية عظمى فى تعيين التركيب البلورى ولكى نستوعب هذه المعادلات لابد أن نتفهم أولا الحركة الموجية ومعادلاتها.

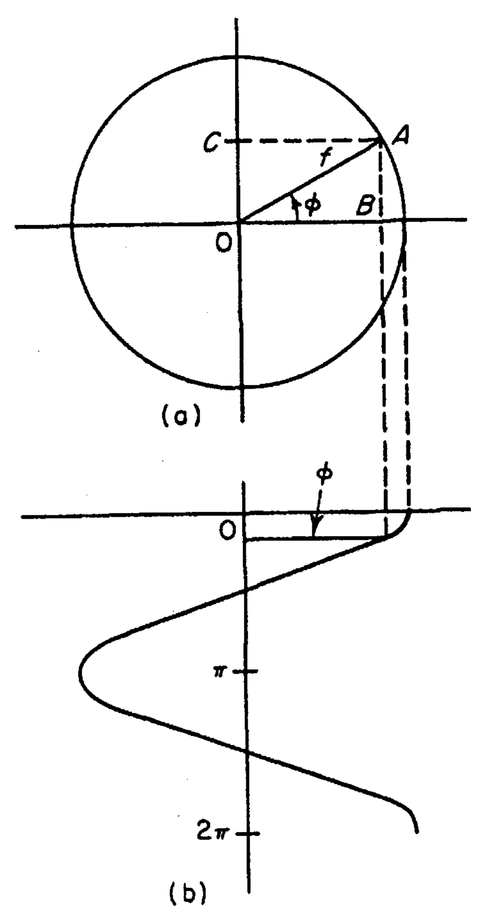
٧-٤-١ الحركة التوافقية البسيطة: Simple Harmonic Motion

يمكن وصف الحركة التوافقية البسيطة بدلالة نقطة A تتحرك على دائرة بسرعة زاوية ثابتة (شكل ٧-٦) ويكون مسقط النقطة A على المحور x وهى النقطة B تؤدى حركة توافقية بسيطة، ورسم الإزاحة للنقطة B كدالة للإزاحة الزاوية φ للمتجه النصف قطرى (radius vector) يعطى دالة عادية لجيب التمام. والإزاحة القصوى تكون مساوية للقيمة العددية للمتجه f وتعرف بسعة الموجة.

وتجب الإشارة إلى أن السرعة الزاويَّة، ω ،للنقطة A تكون ثابتة، الزاوية φ تكون متناسبة مع الكمية ωt عند زمن t. وعلى ذلك فرسم الإزاحة كدالة للزمن

تعطى كــمــا فى الـشكل (٧-٦) وتردد الموجــة يكون عــدد دورات النقطة A فى وحدة الزمن.

النقطة C أيضا هى مسقط A على المحور y وهى تؤدى حركة توافقية بسيطة ولكنها تكون غــير متـحدة فى الطور مع النقطة B والفــرق بين الطورين يكون 90° وعند أى وقت تكون:



شكل (٧-٦)
دالة جيب التمام كتمثيل لحركة توافقية بسيطة

$$OB = f \cos \varphi \qquad (7\text{-}25)$$

$$OC = f \sin \varphi \qquad (7\text{-}26)$$

وفى حالة المحاور المتعامدة تكون:

$$F = \sqrt{OB^2 + OC^2} \qquad (7\text{-}27)$$

٧-٤-٢ تراكب الموجات:

Superposition of Waves

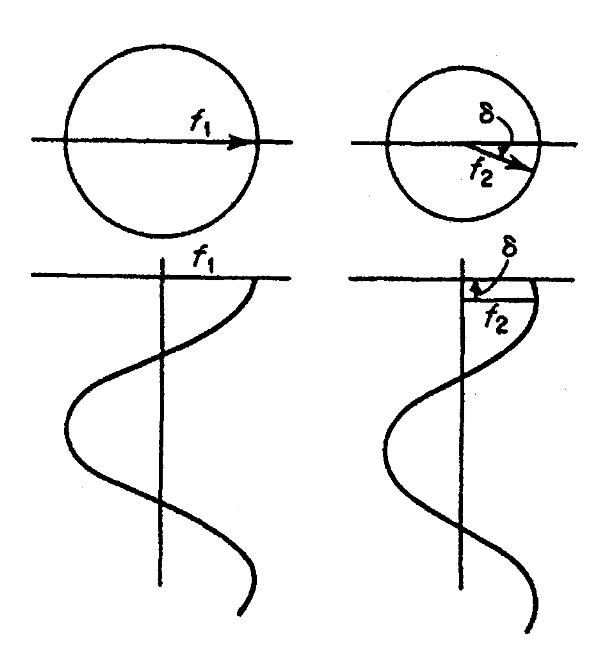
مبدأ التراكب للموجات ينص على أن الســعة التى تنتج من التــأثير المتــزامن لعدة موجات عند نقطة هى مجمــوعة الإزاحات للمكونات المنفردة (الفردية) وهذا يسرى على أى عدد مــن الموجات بصرف النظر عن أطوارها أو ترددها أو سعــتها. ولكن حيث إننا نريد أن نطبق هذا المبــدأ على تشتت الأشعة السينية وحــيدة الموجه فإننا سوف نفترض فيما يلى أن التردد ثابت.

نفترض تراكب موجتين من مــوجات جيب التمام cosine waves لهما نفس التردد ولكن غير متحدتين فى الطور ويمكن تمثيلها جبريا كالآتى:

$$x_1 = f_1 \cos \varphi \qquad (7\text{-}28)$$

$$x_2 = f_2 \cos (\varphi + \delta) \qquad (7\text{-}29)$$

ويمكن اعتـبارهما صـادرتين من متجهـات لها القيـمة f_1، f_2 (شكل ٧-٧) والفرق فى الطور بينهما δ يكون هو الزاوية بين المتجهين.



شكل (٧-٧)
موجتان لجيب التمام بينهما فرق فى الطور قيمته δ

فإذا تراكبت هاتان الموجتان فإن الإزاحة الناتجة تكون فى أى وقت..

$$x_r = x_1+x_2 = f_1 \cos\varphi + f_2 \cos(\varphi+\delta) \qquad (7\text{-}30)$$

$$\therefore x_r = f_1 \cos\varphi + f_2 \cos\varphi \cos\delta - f_2 \sin\varphi \sin\delta \qquad (7\text{-}31)$$

وتراكب موجتـين من موجات جيب التمـام لهما نفس التردد يـعطى موجه جديدة لها نفس التردد، فإذا عرَّفنا x_r كالآتى:

$$x_r = F\cos(\varphi + \alpha) \qquad (7\text{-}32)$$

$$\therefore F\cos\varphi\cos\alpha - F\sin\varphi\sin\alpha = (f_1 + f_2\cos\delta)\cos\varphi - (f_2\sin\delta)\cos\varphi \qquad (7\text{-}33)$$

$$F \cos\alpha = f_1 + f_2 \cos\delta \quad (7\text{-}34)$$

$$F \sin\alpha = f_2 \sin\delta \quad (7\text{-}35)$$

فالمتـجهان f_1، f_2 يجمـعان فى متـجه ثالث له طول `F وزاوية طور `α.
وعناصر هذا المتجه على المحورين تكون:

$$x = F' \cos \alpha` \quad (7\text{-}36)$$

$$y = F' \sin \alpha` \quad (7\text{-}37)$$

ومنها:

$$x = f_1 + f_2 \cos \delta \quad (7\text{-}38)$$

$$y = f_2 \sin\delta \quad (7\text{-}39)$$

$$\therefore F' = F \quad (7\text{-}40)$$

$$\alpha` = \alpha \quad (7\text{-}41)$$

أى أن مجموع المتجهين هو متجه ثالث للموجة المحصلة.

وما حصلنا عليه بالنسبة لجمع الموجتين يمكن الحصول عليه بالنسبة لجمع عدة موجات، حيث إن محصلة أى اثنتين يمكن أن تجمع مع موجة ثالثة وهكذا.

$$\therefore x = f_1 \cos \delta_1 + f_2 \cos \delta_2 + f_3 \cos \delta_3 = \sum_j f_j \cos \delta_j \quad (7\text{-}42)$$

كذلك:

$$y = f_1 \sin \delta_1 + f_2 \sin \delta_2 + f_3 \sin \delta_3 = \sum_j f_j \sin \delta_j \quad (7\text{-}43)$$

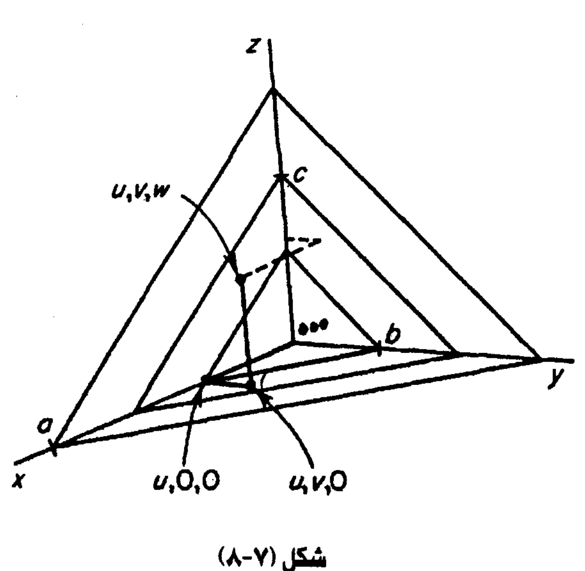
$$\therefore |F| = \sqrt{x^2+y^2} = \sqrt{\left(\sum_j f_j \cos \delta_j\right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin \delta_j\right)^2} \quad (7\text{-}44)$$

وزاوية الطور:

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{\sum_j f_j \sin\delta_j}{\sum_j f_j \cos\delta_j}\right) \qquad (7\text{-}45)$$

٧-٤-٣ المعامل التركيبى: The Structure Factor

المعامل التركيبى $F_{hk\ell}$ هو محصلة لعدد j من الموجات مشتتة فى اتجاه الانعكاس $hk\ell$ بواسطة عدد j من الذرات فى الوحدة البنائية كل من هذه الموجات لها سعة متناسبة مع f_j وهى معامل الاستطارة للذرة ولها زاوية طور δ تقاس بالنسبة للموجه المشتتة بواسطة إلكترونات يفترض أنها عند مركز الوحدة البنائية، ولإمكانية حساب المعامل التركيبى توجد



شكل (٧-٨)

حاجة لاستنباط معادلة تربط بين أطوار الانعكاسات وأماكن الذرات ومعاملات ميلر ومثل هذه العلاقة يمكن اشتقاقها باستخدام شكل (٧-٨) فمن تعريف معاملات ميلر، فمجموعة المستويات $hk\ell$ تُقطِّع المحور a إلى عدد h والمحور b إلى عدد k و c إلى عدد ℓ من الأقسام وحيث إنه يوجد فرق فى الطور يساوى 2π (360°) بين الانعكاسات من المستويات المتتالية لكل مجموعة $hk\ell$ فمن الواضح أن الفرق فى الطور لإزاحة قدرها الوحدة فى اتجاه المحاور أو أى خط موازى لهذه المحاور يكون $2\pi h$، $2\pi k$، $2\pi\ell$ على التوالى، وفى حالة الإزاحة التى تساوى جزءا من الوحدة فإن الفرق فى الطور يكون أيضا جزءا من ذلك المقابل لوحدة الإزاحة، ومن الشكل يمكن استنتاج أن الفرق فى الطور بين النقطتين 0،0،0 و u،v ،w

لمجموعة المستويات $hk\ell$ هو :

$$\delta = 2\pi \left(hx + ky + \ell z\right) \tag{7-46}$$

وبالتعويض فى المعادلة (7-46) نحصل على القيمة العددية للمعامل التركيبى . .

$$|F_{hk\ell}| = \sqrt{\left[\sum_j f_j \cos 2\pi\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)\right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)\right]^2} \tag{7-47}$$

$$\therefore |F_{hk\ell}| = \sqrt{A_{dt\ell}^2 + B_{dt\ell}^2} \tag{7-48}$$

حيث :

$$A_{hk\ell} \equiv \sum_j f_j \cos 2\pi \left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right) \tag{7-48}$$

$$B_{hk\ell} \equiv \sum_j f_j \sin 2\pi \left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right) \tag{7-49}$$

وبالمقارنة بالمعادلة (7-44) وبالرجوع للمعادلة (7-45) نجد أن زاوية الطور للموجة المحصلة .

$$\alpha_{hk\ell} = \tan^{-1}\left(\frac{B_{hk\ell}}{A_{hk\ell}}\right) \tag{7-50}$$

المعامل التركيبى يمكن التعبير عنه أيضا بعدد مركب يتكون من جزء حقيقى وجزء تخيلى .

$$F = A + iB \tag{7-51}$$

٧-٤-٤ قانون فريدل: Friedel' s law

ينص قانون فريدل على أن $F_{hk\ell} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}$

ويمكن استنتاج القانون من معادلة المعامل التركيبى كالآتى:

$$F = A + iB \qquad (7\text{-}52)$$

من المعادلتين (7-48)، (7-49) يتضح أن:

$$A = A_{\overline{hk\ell}} \qquad (7\text{-}53)$$

$$B = -B_{\overline{hk\ell}} \qquad (7\text{-}54)$$

وحيث إن:

$$I = A^2 + B^2$$

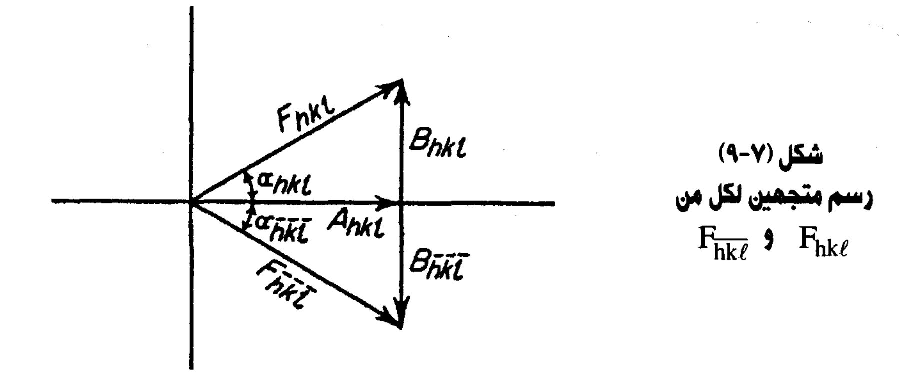
$$\therefore\ I_{hk\ell} = I_{\overline{hk\ell}} \qquad (7\text{-}55)$$

وتجب الإشارة إلى أن قانون فريديل لا يتطلب أن تكون $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} = F_{hk\ell}$ ولكن فقط تكون:

$$|F_{hk\ell}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}|$$

ويوضح الشكل (٧-٩) أن:

$$\alpha_{hk\ell} = -\alpha_{\overline{hk\ell}} \qquad (7\text{-}56)$$



شكل (٧-٩)
رسم متجهين لكل من
$F_{hk\ell}$ و $F_{\overline{hk\ell}}$

٧-٤-٥ المعامل التركيبى فى الصورة الأسية:

The Structure Factor in Exponential Form

يمكن إثبات أن e^x، cos x، sin x يمكن التعبير عنها بدلالة المتسلسلات:

$$e^x = 1 + x^2/2! + x^3/3! + \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7\text{-}57)$$

$$\cos x = 1 - x^2/2! + x^4/4! - \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7\text{-}58)$$

$$\sin x = x - x^3/3! + x^5/5! - \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7\text{-}59)$$

وبالتعويض عن $x = i\,\delta$ فى المعادلة الأسية (7-57) وضرب طرفى المعادلة فى f نحصل على:

$$fe^{i\delta} = f\left(1 + i\delta - \delta^2/2! - \delta^3/3! + \delta^4/4! + \ldots\ldots\right) \quad (7\text{-}60)$$

$$fe^{i\delta} = f\left[1 - \delta^2/2! + \delta^4/4! + \ldots\ldots + i\left(\delta - \delta^3/3! + \delta^5/5! - \ldots\ldots\right)\right] \quad (7\text{-}61)$$

$$fe^{i\delta} = f\left(\cos\delta + i\sin\delta\right) \quad (7\text{-}62)$$

الطرف الأيمن للمعادلة (7-62) هو عدد مركب يمثل موجة لها سعة f وزاوية طور δ الطرف الأيسر يجعل من الممكن كتابة معادلة تعبر عن المعامل التركيبى على أساس أنه مجموع موجات مشتتة بواسطة عدد n من الذرات فى وحدة التركيب.

$$F = \sum_j f_j\, e^{i\delta}\, j \quad (7\text{-}63)$$

حيث f_j هو معامل الاستطارة الذرى للذرة j، δ_j هى زاوية الطور بالنسبة لمركز معين وبالتعويض فى (7-63) عن قيمة الفرق فى الطور من المعادلة (7-46) نحصل على:

$$F_{hk\ell} = \sum_j f_j\, e^{2\pi i\left(hx_j+ky_j+\ell z_j\right)} \qquad (7\text{-}64)$$

٧-٤-٦ معامل التركيب العام :

إن اعتبار معامل التركيب هو محصلة جمع الموجات المشتتة فى اتجاه الانعكاس $hk\ell$ من عدد من الذرات j فى وحدة التركيب يعتمد أساسا على فرضية أن قدرة الكثافة الإلكترونية المحيطة بكل ذرة يمكن اعتبارها متساوية مع قدرة الإلكترونات إذا اعتبرناها متمركزة فى مركز الذرة، ولكن يمكن أيضا اعتبار أن معامل التركيب هو مجموع المويجات المشتتة من كل العناصر المتناهية فى الصغر للكثافة الإلكترونية فى الوحدة البنائية وحيث إن ρ تعرّف على أنها عدد الإلكترونات فى وحدة الحجوم فإنه بالتالى يكون عدد الإلكترونات فى عنصر من الحجم $\delta\upsilon$ هو:

$$\rho\,(x\,,y\,,z)\,d\,\upsilon$$

وباستخدام التعبير الأسى تصبح:

$$\rho(x,y,z)\,e^{2\pi i(hx+hy+\ell z)}\,d\upsilon$$

وتكون النتيجة هى مجموع كل العناصر فى الوحدة البنائية أى التكامل على الحجم:

$$F_{hk\ell}=\int_{\upsilon} \rho(x\,,y\,,z)\,e^{2\pi i(hx+ky+\ell z)}\,d\upsilon \qquad (7\text{-}65)$$

ومع أن هذه المعادلة لا تستخدم فى حساب معامل التركيب عمليا إلا أنها تستخدم فى اشتقاق معادلة حساب الكثافة الإلكترونية فى المواد الصلبة.

٧-٤-٧ أمثلة لحساب المعامل التركيبى:

علاقات مهمة:

$$e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1 \; ; \quad e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = +1 \; ;$$

$$e^{\pi n i} = e^{-\pi n i} \; ; \quad e^{ix} + e^{-ix} = 2\cos x$$

١- احسب قيمة F لوحدة بنائية تحتوى على ذرة واحدة عند المركز أى أن إحداثياتها 0،0،0.

الحل:

$$F = f\, e^{2\pi(0)} = f \qquad \therefore\; F^2 = f^2$$

أى أن F^2 لا تعتمد على $hk\ell$ ولها نفس القيمة لجميع الانعكاسات.

٢- احسب قيمة F لوحدة بنائية متمركزة فى القاعدة حيث تحتوى على ذرتين من نفس النوع فى كل وحدة عند الأماكن 000 ، $0\;\frac{1}{2}\;\frac{1}{2}$

الحل:

$$F = fe^{2\pi i(0)} + F = f\, e^{2\pi i(h/2+k/2)}$$

$$= f\left[\,1 + e^{\pi i(h+k)}\,\right]$$

وحيث إن (h+ k) دائما أعداد صحيحة فبالتالى تكون F كمية حقيقية وليست كمية مركبة وإذا كانت قيم k, h إما كليهما كميات زوجية أو كليهما كميات فردية فإن مجموعهما يكون دائما زوجيا وله القيمة 1 + للمقدار $e^{\pi i(h+k)}$

$$\therefore\; F = 2f$$

$$\therefore\; F^2 = 4f^2$$

أما إذا كانت قيم k , h أحدهما فردى والآخر زوجى، فإن مجموعهما يكون فرديا وتكون قيمة $e^{\pi i(h+k)}$ مساوية 1-.

$$\therefore\; F = 0$$

$$F^2 = 0$$

ويجب ملاحظة أنه فى كلتا الحالتين يكون المعامل ℓ ليس له تأثير على معامل التركيب، وعلى سبيل المثال نكون الانعكاسات 111، 112، 113، 021، 022، 023 كلها لها نفس قيمة F وهى 2f وبالمثل تكون الانعكاسات 103، 102، 101، 013، 012، 011 كلها لها قيمة للمعامل التركيبى مساوية للصفر.

٣- احسب المعامل التركيبى لوحدة متمركزة فى الوسط أى أن بها ذرة فى الوضع 0 ,0 ,0 وأخرى عند 1/2، 1/2، 1/2

الحل:

$$F = fe^{2\pi i(0)}+fe^{2\pi i(h/2+k/2+\ell/2)}$$

$$= f\left[1+e^{2\pi i\ (h+k+\ell)}\right]$$

$$\therefore\ F = 2f$$

عندما تكون ($h+k+\ell$) لها قيمة زوجية

$$\therefore F^2 = 4f^2$$

وعندما تكون ($h+k+\ell$) لها قيمة فردية تكون $F = 0$

$$\therefore F^2 = 0$$

٤- احسب المعامل التركيبى لشبيكة متمركزة فى الأوجه تتبع النظام المكعبى أى أن الوحدة البنائية تحتوى على أربع ذرات من نفس النوع متمركزة فى المواقع 0، 0، 0 ؛ 0، 1/2، 1/2 ؛ 1/2، 0، 1/2؛ 1/2، 1/2، 0

$$\therefore F = fe^{2\pi(0)}+ fe^{2\pi i(h/2+k/2)}+ fe^{2\pi i(h/2+\ell/2)}+ fe^{2\pi i(k/2+\ell/2)}$$

$$= f\left[1+e^{\pi i(h+k)}+e^{\pi i(h+\ell)}+e^{\pi i(k+\ell)}\right]$$

وإذا كانت قيم h، k، ℓ إما كلها زوجية أو كلها فردية فإن القيم (h+k)، ($h+\ell$)، ($k+\ell$) تكون قيما صحيحة زوجية وكل مقدار فى المعادلة السابقة له قيمة تساوى الواحد الصحيح.

$$\therefore F = 4f$$

$$F^2 = 16f^2$$

أما إذا كانت قيم h، k، ℓ تأخذ أى قيم سواء زوجية أو فردية عندئذ يكون مجموع المقادير الأسية الثلاثة تساوى 1− سواء أكان اثنان من المعاملات فردية والمعامل الثالث زوجيا أو كان اثنان منهم زوجيا والثالث فرديا.

على سبيل المثال 012

عندئذ يكون:

$$F = f(1-1+1-1) = 0$$

ولا يحدث انعكاس حيث $F^2 = 0$

وعلى هذا فإن الانعكاس سوف يحدث للمستويات (111)، (200)، (220) وليس للانعكاسات (100)، (210)، (112).

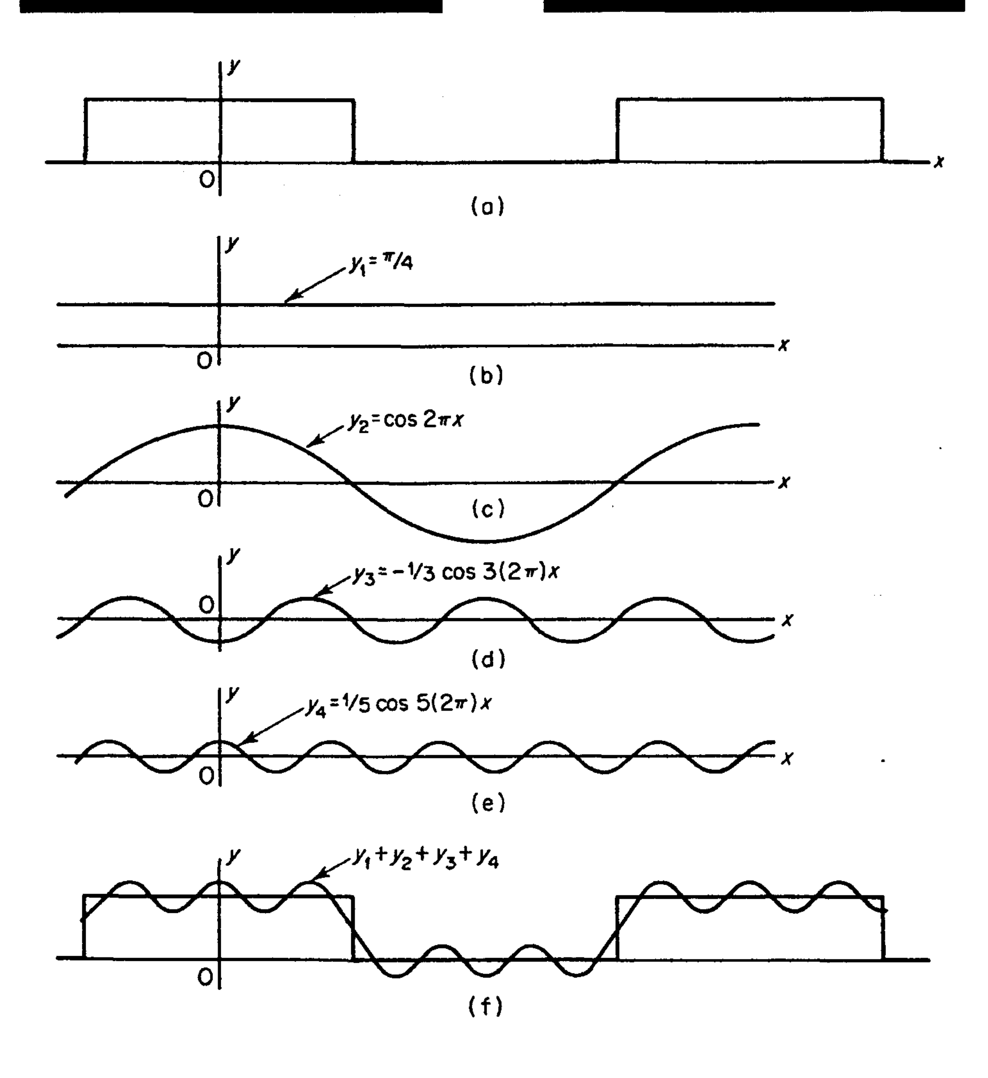
٧-٥ متسلسلات فورييرر: Fourier Series

رأينا فيما قبل كيف أنه فى الإمكان حساب المعامل التركيبى بمعلومية توزيع إلكترونى سواء أكان توزيعا ذريا أو توزيعا مستمرا، ومن الضرورى أيضا إجراء العملية العكسية ألا وهى الحصول على التوزيع الإلكترونى بمعلومية معاملات التركيب فلأن البلورات هى تركيبات دورية (periodic)؛ لذلك فإنه من الطبيعى تمثيلها بدلالة دورية periodic function، وقد وجد أن أنسب هذه الدوال هى متسلسلات ودوال الجيوب وجيوب التمام، ومثل هذه المتسلسلات تسمى متسلسلات فورييرر Fourier series وأحد أشكال هذه المتسلسلات هى المتسلسلة فى بُعد واحد كالآتى:

$$F(x) = a_0 + a_1 \cos 2\pi x + a_2 \cos 2\pi(2x) + \ldots + a_n \cos 2\pi(nx)$$
$$+ b_1 \sin 2\pi x + b_2 \sin 2\pi(2x) + \ldots + b_n \sin 2\pi(nx) \quad (7\text{-}66)$$

$$F(x) = a_0 + \sum_{1}^{n} \left(a_h \cos 2\pi hx + b_h \sin 2\pi hx\right) \quad (7\text{-}67)$$

حيث قيم h قيم ثابتة من الأعداد الصحيحة، x هى جزء نسبى من دورة كاملة. مثال بسيط لمتسلسلة فورييرر موضح بشكل (٧-١٠).



شكل (٧-١٠)

(a) دالة دورية ذات درجات (خطوات) من (b) إلى (e) رسم للأربع قيم الأولى من متسلسلة فوريير الممثلة فى (a)

(f) مجموع القيم الأربع الممثلة فى الأشكال من b إلى e لتقريب الدالة

وغالبا يكون من الأنسب تمثيل متسلسلة فوريير بدلالة الأعداد المركبة والاستعانة بالمعادلات (7-57)، (7-58)، (7-59) حيث نجد أن:

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \tag{7-68}$$

$$\sin x = \frac{-1\left(e^{ix} - e^{-ix}\right)}{2} \tag{7-69}$$

وبالتعويض فى المعادلة (7-67) نحصل على:

$$F(x) = a_0 + (1/2)\left[a_1 e^{2\pi ix} + a_1 e^{-2\pi ix} + a_2 e^{2\pi i(2x)} + a_2 e^{-2\pi i(2x)} + ...\right]$$

$$-(i/2)\left[b_1 e^{2\pi ix} - b_1 e^{-2\pi ix} + b_2 e^{2\pi i(2x)} - b_2 e^{-2\pi i(2x)} + ...\right] \tag{7-70}$$

$$F(x) = a_0 + (1/2)\left[(a_1 - ib_1)e^{2\pi ix} + (a_2 - ib_2)e^{2\pi i(2x)} + ...\right]$$

$$+ \left[(a_1 + ib_1)e^{-2\pi ix} + (a_2 + ib_2)e^{-2\pi i(2x)} + ...\right] \tag{7-71}$$

$$F(x) = \sum_{-n}^{n} C_h \, e^{2\pi ihx} \tag{7-72}$$

حيث قد عرفنا :

$$C_0 = a_0 \quad , \quad C_{\bar{h}} = (a_h + ib_n)/2 \quad , \quad C_h = (a_h - ib_h)/2$$

وهذا هو الشكل العـام لمتسلسـلة فوريير فى بعد واحـد فى الشكل الأسى والصورة الأخرى المستخدمة فى الحسابات يمكن الحصول عليها من المعادلة (7-62) وهى:

$$F(x) = \sum_{-n}^{n} C_h \,(\cos 2\pi\, hx + i \sin 2\pi\, hx) \tag{7-73}$$

والآن لنفترض أن الكثافة الإلكتـرونية الدورية فى الأبعاد الثلاثة لبلورة يمكن أن تمثل بمتسلسلة لفوريير فى الثلاثة أبعاد مماثلة لتلك فى المعادلة (7-72):

$$\therefore \; \rho\,(x,y,z) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{\ell'} C_{\overline{h}\overline{k}\overline{\ell}} \, e^{2\pi i(h'x + k'y + \ell'z)} \tag{7-74}$$

حيث ℓ' وk' و h' أعداد صحيحة بين $-\infty$ ، ∞

وبالتعويض بالمعادلة (7-74) فى المعادلة (7-65) نحصل على:

$$F_{hk\ell} = \int_{\upsilon} \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{\ell'} C_{h'k'\ell'}\, e^{2\pi(h'x+k'y+\ell'z)} e^{2\pi i(hx+ky+\ell z)}\, d\upsilon \quad (7\text{-}75)$$

$$F_{hk\ell} = \int_{\upsilon} \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{\ell'} C_{h'k'\ell'}\, e^{2\pi i[(h+h')x+(k+k')y+(\ell+\ell')z]}\, d\upsilon \quad (7\text{-}76)$$

وحيث إن التكامل على دورة واحـدة يساوى الصفـر لكل العناصر إلا التى تكون $h` = -h$ ، $\ell` = -\ell$ ، $k` = -k$ عندئذ تتلاشى الصفة الدورية وتصبح:

$$F_{hk\ell} = \int_{\upsilon} C_{\overline{hk\ell}}\, d\upsilon = VC_{\overline{hk\ell}} \quad (7\text{-}77)$$

$$C_{\overline{hk\ell}} = \frac{1}{V} F_{hk\ell} \quad (7\text{-}78)$$

وبالتعـويض فى المعادلة (7-74) عن قيم ℓ' و k' و h' بالقيم $\bar{h}, \bar{k}, \bar{\ell}$ وعن قيمة $C_{\overline{hk\ell}}$ من المعادلة (7-78) نحصل على المتسلسلة المطلوبة:

$$\rho\,(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{\ell} F_{hk\ell}\, e^{-2\pi i\,(hx+ky+\ell z)} \quad (7\text{-}79)$$

وبمقارنة هذه المعادلة (7-79) للكثافة الإلكتـرونية بالمعادلة (7-64) للمعامل التركيبى نلاحظ التـشابه بينهما حيث نجد أن الكثافة الإلكتـرونية هى تحويل فورير (Fourier Transform) للمعامل التركيبى وكذلك المعامل التركيبى هو تحويل فورير للكثافة الإلكترونية.

شكل آخر لمعادلة متسلسلة فورير فى الأبعاد الثلاثة يمكن الحصول عليه:

$$F_{hk\ell} = |F_{hk\ell}|\, e^{2\pi i\alpha'_{hk\ell}} = |F_{hk\ell}|\, e^{i\alpha_{hk\ell}} \quad (7\text{-}80)$$

حيث $2\pi\alpha'_{hk\ell}$ هى زاوية الطور.

بالتعويض فى المعادلة (79-7) نجد أن:

$$\rho\left(x,y,z\right)=\frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{\ell}\left|F_{hk\ell}\right|e^{2\pi i\alpha'_{hk\ell}}e^{-2\pi i\left(hx+ky+\ell z\right)} \qquad (7\text{-}81)$$

$$\rho\left(x,y,z\right)=\frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{\ell}\left|F_{hk\ell}\right|e^{-2\pi i\left(hx+ky+\ell z-\alpha'_{hk\ell}\right)} \qquad (7\text{-}82)$$

وإذا أخـذنا مفكوك هذه المعـادلة بدلالة الجـيب وجيب التـمام والأخـذ فى الاعتبار قانون فريدل Friedel' s law حيث يكون تأثيره هو تلاشى قيم المقادير التى تحتوى على الجيوب (sin) للمقادير $F_{hk\ell}$ و $F_{\overline{hk\ell}}$ لنحصل على:

$$\rho\left(x,y,z\right)=\frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{\ell}\left|F_{hk\ell}\right|\cos 2\pi\left(hx+ky+\ell z-\alpha'_{hk\ell}\right)$$

وهذا الشكل لمتـسلسلة فوريير أكـثر فائدة حـيث نجد زاوية الطور مـوجودة بصفة مفردة.



تعيين التركيب البلورى من حيود الأشعة السينية

الفصل الثامن

فى هذا الفصل سوف نرى كيف تستخدم البيانات المستخرجة من حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية للوصول لمعرفة التركيب الجزيئى للمواد وكيف تستخدم فى حساب أطوال الروابط الذرية وزوايا التكافؤ وكيفية ارتباط الجزيئات مع بعضها البعض.

٨-١ المبدأ الأساسى:

حيث إن التركيب البلورى لمادة ما هو الذى يحدد شكل الحيود لها فلابد أنه من شكل الحيود لأى مادة يمكن التوصل إلى تركيبها الداخلى، فشكل وحجم الوحدة البنائية هو الذى يحدد الزوايا التى تحدث عندها أشعة الحيود كما أن ترتيب الذرات داخل الوحدة البنائية للبلورة هو الذى يحدد شدة الأشعة المنعكسة من المستويات المختلفة.

وبما أن التركيب الداخلى هو الذى يحدد شكل الحيود فلابد أنه من الممكن أن الاتجاه المعاكس صحيح أى أنه يمكن أن نعين التركيب من شكل الحيود وفى الإمكان الوصول إلى ذلك ولكن ليس بطريقة مباشرة.

فلتعيين تركيب غير معروف نتبع الخطوات الآتية:

١- تعيين أبعـاد الوحدة البنائية يتم من الأفلام أو من جـهاز الحيود كـما رأينا فيما قبل.

٢- تعيين المجموعة الفراغية يتم من دراسة الانعكاسات الغائبة بانتظام.

٣- تعيين مواضع الذرات فى الوحدة البنائية يتم بقياس شدة الأشعة المنعكسة من المستويات المختلفة.

الخطوة رقم (٣) هى أصـعب الخطوات حـيث إنه إذا أردنا حـسـاب مـواقع الذرات فى الوحدة البنائية يجب التعويض فى المعادلة التالية لحساب الكثافة الإلكترونية لكل قيم الإحداثيات فى الوحدة البنائية.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{\ell}|F_{hk\ell}|\cos 2\pi\left(hx+ky+\ell z-\alpha_{hk\ell}\right) \quad (8\text{–}1)$$

حيث $|F_{hk\ell}|$ يمكن استنباطها من شدة الأشعة المنعكسة $I_{hk\ell}$.

$$|F_{hk\ell}| \propto \sqrt{I_{hk\ell}} \quad (8\text{–}2)$$

إلا أن $\alpha_{hk\ell}$ وهى زاوية الطور لكل انعكاس هى كـمية لا تقاس عـمليا وهذا يشكل ما يسمى بمشكلة الأطوار.

٨-١-١ التغلب على مشكلة الأطوار:

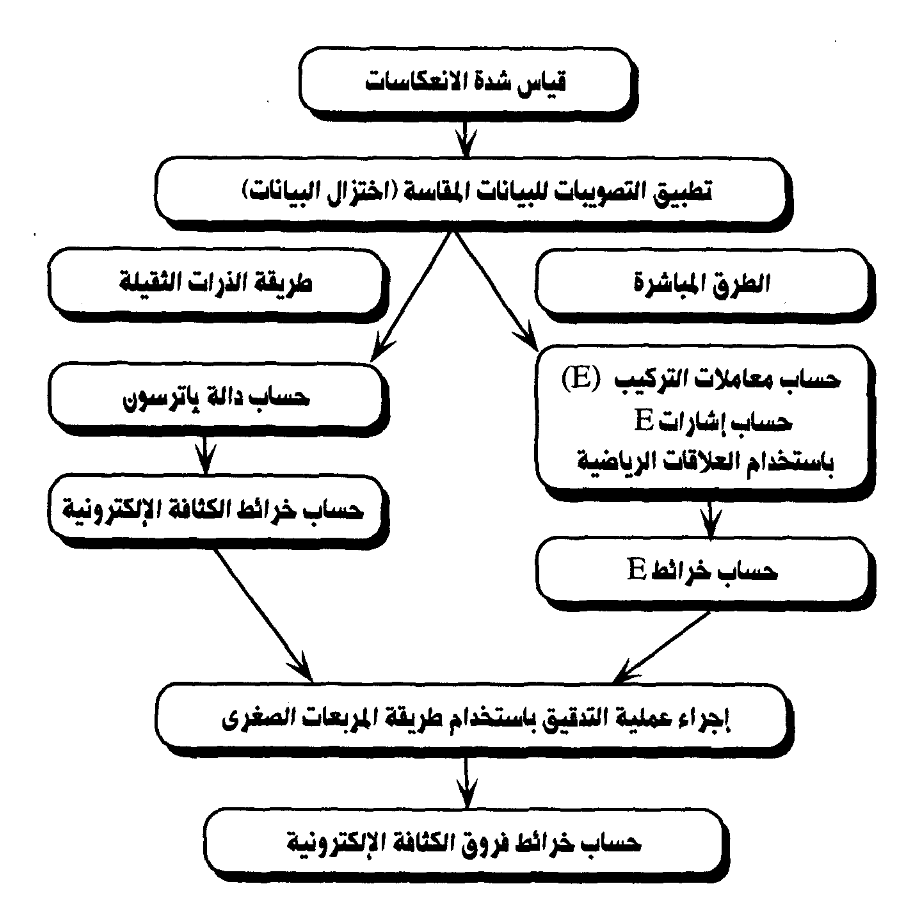
Overcoming the Phase Problem

إن البيـانات التى نحصل عليـها من تسـجيل الحـيود إما باسـتخـدام الأفلام الفوتوغرافية أو العدادات يحب أن تخضع لتصويبات كـثيرة قبل استخدامها فى تعيين التركيب البلورى وهذا ما يسمى باختزال بيانات الحيود.

والتعامل مع البيـانات بعد إجراء التصويبات اللازمة ينقـسم إلى شقين رئيسيين حيث يعتمد على الطريقة التى تستخدم فى معرفة التركيب ألا وهى إما طرق مباشرة أو طرق غير مباشرة.

الطرق غير المباشرة تعتمد على محاولة معرفة أماكن بعض الذرات فى الوحدة البنائية بـالأخص الذرات ذات العدد الذرى الكبيـر وتسمى الذرات الثـقيلة Heavy atoms والتى تكون مساهمـتها فى تحديد إشارة الانعكاسات القـوية ملموسة، وعن طريق حساب معاملات التركيب لهذه الانعكاسات باستخدام إحداثيات الذرات يمكن معرفة أطوارها حيث تستخدم هذه الأطوار مع قيم مـعاملات التركيب المقاسة عمليا F_{obs} لإجراء حساب للكثافة الإلكترونية للوحدة البنائية كلها حيث يمكن معرفة أماكن باقى الذرات بصفة مبدئية.

أما الطرق المباشرة فهى طرق رياضية تعـتمد على نظريات الاحتمالات لمحاولة تحديد أطوار الانعكاسات القوية عن طريق إيجاد علاقات بين الأطوار، وقد أصبحت هذه الطرق ذات كفـاءة عالية وتتم باستـخدام برامج على الحاسب الآلى بطريقـة آلية ونجحت فى تعيين تركيب البلورات فى حالة الجزيئات الكبيرة.



٨-٢ الطرق غير المباشرة :

٨-٢-١ طريقة المحاولة والخطأ: Trial and Error Method

تعتبر طريقة المحاولة والخطأ تاريخيا أول طريقة استخدمت لتعيين التركيب البلورى باستخدام حيود الأشعة السينية، ومع أن هذه الطريقة بمفردها نادرا ما تستخدم حاليا إلا أن كثيرا من مفاهيمها ما زالت جزءا هاما فى طرق أكثر تعقيدا.

تتلخص طريقة المحاولة والخطأ أساسا فى محاولة بناء التركيب داخل الحدود المعلومة للوحدة البنائية والترتيب الفراغى بحيث تُفَسَّر شدة بعض الانعكاسات الهامة وكذلك التركيب الكيميائى، والتركيب الذى يمكن التوصل إليه بهذه الطريقة تختبر صحته بمقارنة قيم معاملات التركيب التى يتم حسابها بمعلومية إحداثيات الذرات للتركيب المفترض مع قيم معاملات التركيب التى نحصل عليها عمليا من قياس شدة الانعكاسات وأى متغيرات لا يتم تحديدها نتيجة قيود الترتيب الفراغى يتم ضبطها حتى تعطى أحسن توافق بين القياسات العملية والحسابات النظرية.

وقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح فى البدايات بقياسات بصرية لشدة الانعكاسات باستخدام مقياس يبدأ من قيم ضعيفة جدا إلى قيم قوية جدا، وحسابات معاملات التركيب تجرى على الحاسب الآلى باستخدام برامج مخصصة لذلك وتكون مخرجات هذه البرامج هى إحداثيات ميلر لكل الانعكاسات والقيم العددية لحاصل ضرب معامل التركيب العملى فى معامل القياس المناسب $|F_0|$ كذلك معامل التركيب المحسوب من إحداثيات الذرات F_c وزاوية الطور الخاصة به.

$$|F_c| = \sqrt{A^2 + B^2} \qquad (8\text{–}3)$$

$|F_c|$ تؤخذ على أنها الجذر الموجب لمعامل التركيب وزاوية الطور α يمكن حسابها من:

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{B}{A}\right) \qquad (8\text{–}4)$$

ويفضل حساب..

$$\cos \alpha = \frac{A}{|F_c|} \quad (8-5)$$

$$\sin \alpha = \frac{A}{|F_c|} \quad (8-6)$$

فى حالة الترتيب الفراغى الذى يحتوى على مركز تماثل يتلاشى الجزء B ويكون:

$$|F_c| = |A| \quad (8-7)$$

$$\cos \alpha = \pm 1 \quad (8-8)$$

$$\sin \alpha = 0 \quad (8-9)$$

أى أن α تكون إما 0 أو 180 وعليه فإن F_c فى هذه الحالة تعرف على أنها:

$$F_c = A \quad (8-10)$$

وبعد ضبط معامل القياس حتى يصبح تقريبا مساويا 1.0 ينشأ السؤال عن مدى التوافق لكل انعكاس على حدة بين قيمته المقاسة عمليا والمحسوبة وأصبح من المعتاد قياس ذلك بما يسمى دليل الثقة Reliability index.

$$R = \frac{\Sigma |\Delta F|}{\Sigma |F_0|} = \frac{\Sigma \big||F_0| - |F_c|\big|}{\Sigma |F_0|} \quad (8-11)$$

ومن حساب R يمكن الحكم على التركيب المفترض إن كان صحيحا أو قريبا من ذلك وفى المراحل الأولى عندما يكون التركيب ينقصه بعض الذرات تكون قيمته R ليست مؤشرا كافيا إذ يجب الإضافة لذلك مقارنه قيم $|F_0|$ ، $|F_c|$ إلى أن يتم تحديد مواقع جميع الذرات، وبصفة عامة فإن قيمة R تكون أقل فى حالة البلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل، وإذا كانت قيمة R تقل عن 0.25 فإنه يمكن اعتبار أن التركيب صحيح حيث إن هذه القيمة ستقل عندما نضع فى الاعتبار تحسين المتغيرات الأخرى غير مواقع الذرات مثل معاملات ذبذبة الذرات.

٨-٢-٢ طريقة باترسون: Patterson method

إن علم دراسة البلورات بالأشعة السينية يَدين للعالم A.L. Patterson بالفضل فى إنشاء فرع رئيسى للتقدم فى مجال مشكلة أطوار الانعكاسات حيث اتجهت الدراسات التى قام بها باترسون إلى الإجابة على السؤال عن ما هى أقصى معلومات يمكن الحصول عليها من القيم العددية لمعاملات التركيب $|F|$ ، $|F|^2$ التى نحصل عليها عمليا والتى تخلو من معرفة أطوارها وكانت الإجابة التى توصل إليها باترسون هى:

إذا كان عندنا متسلسلتان من متسلسلات فوربير تمثلان الكثافة الإلكترونية للبلورة وأوجدنا حاصل ضربهما فإننا سنحصل على قيم لـ $|F_{hk\ell}|^2$ وهى القيمة التى نحصل عليها من شدة الانعكاسات المقاسة عمليا وبذلك عَرَّف باترسون الدالة الآتية:

$$P(UVW) = V\int_0^1\int_0^1\int_0^1 \rho(x,y,z)\,\rho(x+U,y+V,z+W)\,dx\,dy\,dz \quad (8\text{–}12)$$

حيث $\rho\,(x\,y\,z)$ هى الكثافة الإلكترونية عند النقطة $x\,,\,y\,,\,z$ وتعطى بالمعادلة:

$$\rho\,(xyz) = \frac{1}{V}\,\Sigma h\,\Sigma k\,\Sigma\ell\,F_{hk\ell}\,e^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} \quad (8\text{–}13)$$

حيث h ، k ، ℓ هى إحداثيات ميلر لمستويات الانعكاس.

من (8-12)، (8-13) نحصل على:

$$P\,(UVW) = \frac{1}{V}\,\Sigma h\,\Sigma k\,\Sigma\ell\,\left|F_{(hk\ell)}\right|^2\,e^{2\pi i(hU+kV+\ell W)} \quad (8\text{–}14)$$

وهذه المعادلة هى ما تعرف بدالة باترسون ووجود قمة عند النقطة (UVW) فى خريطة باترسون تكون نتيجة وجود ذرتين فى الوحدة البنائية عند نقطتين إحداثياتهما x, y, z ،x', y', z' بحيث تكون:

$$U = x - x' \quad ,$$

$$V = y - y' \quad ,$$

$$W = z - z'$$

وإذا قارنا بين إحداثيات ذرتين متماثلتين فى وحدتين متجاورتين نجد أنه فى هذه الحالة نكون $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$ الأمر الذى يؤدى إلى قمة عند المركز حيث تكون $U= 0.0$ ، $V= 0.0$ ، $W= 0.0$ أى أن كل ذرة تساهم فى القمة عند المركز فى خريطة باترسون وعند حساب خريطة باترسون فى بعدين كالمسقط على المحور a مثلا فإن الدالة تصبح:

$$P\,(VW) = \frac{1}{A}\,\Sigma k\ \Sigma \ell \left| F_{(hk\ell)} \right|^2 e^{2\pi i(kV+\ell W)} \qquad (8\text{–}15)$$

٨-٢-٣ خصائص الخريطة المتجهة لباترسون:

Characteristics of Patterson vector mab

حساب دالة باترسون يعطينا خرائط للمتجهات بين الذرات المحتواة داخل الوحدة البنائية للبلورة، وقيمة $P(u\ v\ m)$ تكون مساوية للصفر فى كل مكان ما عدا الأماكن التى تكون الإحداثيات U V W لها تمثل متجها بين ذرتين، وفى بعض الأحوال الموضحة فيما بعد يمكن تعيين أماكن بعض الذرات من هذه الخرائط.

وفيما يلى خصائص دالة باترسون:

١- كل زوج من الذرات فى الوحدة البنائية ينتج قمة فى خريطة المتجهات وعلى هذا إذا كان عندنا عدد N من الذرات فى الوحدة البنائية فيكون عندنا عدد N^2 من القمم فى خريطة المتجهات.

٢- عدد من هذه المتجهات قيمته N يكون نتيجة المتجه من كل ذرة ونفسها وهذه المتجهات توجد عند المركز وبذلك يكون عدد القمم البعيدة عن المركز يساوى $N^2–N$ أى $N(N–1)$.

٣- كل قمة فى خريطة المتجهات تُعزَى لذرتين فى الوحدة البنائية لهما العدد الذرى Z_1، Z_2 يكون لها حجم متناسب مع $Z_1 . Z_2$ أى أن حجم القمة فى خريطة المتجهات يتناسب مع كثافة الذرات التى تمثلها.

٤- حيث إن دالة باترسون لها مركز تماثل لذلك فكل قمة فى خريطة المتجهات يكون لها قمة مماثلة ترتبط بها بمركز التماثل.

عند حساب دالة باترسون للبلورة التى تحتوى على ذرة ثقيلة نجد أن القمم التى تمثل المتجهات بين ذرتين ثقيلتين تظهر فى خريطة المتجهات كقمم أكبر كثيرا من كل القمم الأخرى، ومن المحتمل ظهور قمم كبيرة أخرى نتيجة تراكم القمم الصغيرة وهى مشكلة تظهر فى حساب مساقط دالة باترسون أكثر منها فى حالة الدالة فى الأبعاد الثلاثة.

وبعض المقاطع الخاصة فى خريطة المتجهات تحتوى على معلومات عن الذرات التى ترتبط ببعضها عن طريق علاقات تماثل فى الوحدة البنائية وهذه المقاطع تسمى مقاطع هاركر Harker section.

٨-٢-٤ مقاطع هاركر: Harker section

أمكن استنتاج أنه إذا احتوت البلورة على محاور أو مستويات تماثل فإن خرائط المتجهات التى تمثل الوحدة البنائية تحتوى على معلومات ذات فائدة فى الوصول إلى تعيين إحداثيات بعض الذرات فى الوحدة البنائية مثال ذلك:

١- إذا كانت الوحدة البنائية تحتوى على محور تماثل دورانى موازى للمحور b للوحدة البنائية فإن معنى ذلك أنه لكل ذرة عند x, y, z توجد ذرة أخرى عند $x^{`}, y, z^{`}$ ترتبط بعلاقة تماثل بالذرة الأولى، وتبعا لذلك ستظهر قمة فى خريطة المتجهات عند $U = 2x, V = 0, W = 2z$ (أى الفرق بين الإحداثيات) والمقطع الذى يؤخذ عمودى على المحور b فى فضاء المتجهات عند $V= 0$ سيحتوى على مثل هذه القمم، ومن إحداثيات هذه القمم يمكن تعيين الإحداثيات x ، z لهذه الذرات وذلك بقسمتها ببساطة على العدد 2.

٢- فى حالة المحور الثنائى اللولبى الموازى للمحور b للوحدة البنائية فالذرات المتكافئة ستكون إحداثياتها x, y, z ، $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ والمتجه الذى يمثل المسافة بين الذرتين تكون إحداثياته $U=2x$، $V = 1/2$ ، $W = 2x$ وتبعا لذلك فالمسافة بين الذرات والمحور اللولبى يمكن أن توجد فى هذا المقطع.

٣- إذا كان يوجد مستوى تماثل (مرآة) عمودى على المحور b للبلورة فإن الذرات التى ترتبط ببعضها عن طريق مستوى التماثل المذكور تُحدِث قمما على المحور b لخريطة المتجهات أى على الخط W= 0, V= y, U= 0 وبذلك يمكن تعيين المسافة بين هذه الذرات ومستوى التماثل (المرآة).

٤- إذا كان يوجد مستوى انزلاق عمودى على المحور b وله إزاحة c/2 فإن ذلك يُحدِث قمما على طول الخط U= 0 ، V= y ، W = 1/2.

ويوضح جدول (٨-١) مقاطع هاركر المقابلة لعناصر التماثل المختلفة.

جدول (٨-١)

عنصر تماثل مواز للمحور b	مقطع هاركر	عنصر تماثل عمودى على b	مقطع هاركر
$2, 3, \bar{3}, 4, \bar{4}, 6, \bar{6}$	P (U 0 W)	m	P (0 V 0)
$6_1, 6_5$	P(U 1/6 W)	a	P(1/2 V 0)
$4_1, 4_3$	P(U 1/4 W)	n	P(1/2 V 1/2)
$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	P(U 1/3 W)	d	P(1/4 V 1/4)
$2_1, 4_2, 6_3$	P(U 1/2 W)		

٨-٢-٥ تقنية الذرات الثقيلة: Heavy Atom Technique

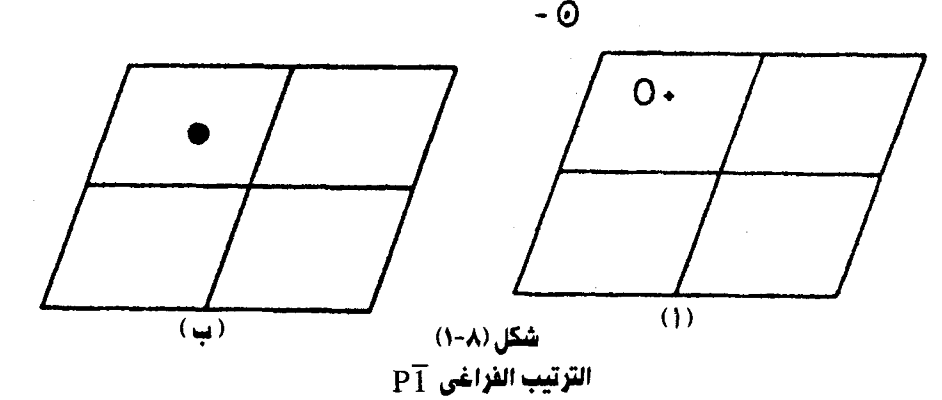
إن القمم فى خرائط المتجهات التى تمثل المتـجهات بين الذرات الثقيلة بالإضافة إلى معلومية إحـداثيات الأماكن المتكافئة للمجـموعة الفراغية التى تتبـعها البلورة قد تكون كافـية لتعيين إحـداثيات الذرات الثقيلة فى الوحـدة البنائية، فإذا كان التـركيب يحتوى على عدد قليل من الذرات الثقيلة فإنه يمكن إهمال وجود الذرات الخفيفة فى بادئ الأمر وحـساب الكثافة الإلكـترونية باعتـبار المركب يحتـوى فقط على الذرات الثقيلة وحساب الكثافة الإلكترونية عدة مرات متتالية يمكن فى كل مرة تعيين عدد من الذرات الخفيفة حتى يتم تعيين مواضع كل الذرات الخفيفة.

٨-٢-٦ أمثلة لتعيين إحداثيات الذرات من دالة باترسون:

١- المركب $cis - Pt(NH_3)_2 Cl_2$:

حيث إن المجموعة الفراغية لهذا المركب هى $P\bar{1}$ فإن عدد المواقع المكافئة هو اثنان عند x, y, z ، $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ وحيث إنه يوجد عدد 2 من الجزيئات فى الوحدة البنائية فإن كل موقع مكافئ يحتوى على جزيء واحد.

يوضح شكل (٨-١) الإحداثيات الحقيقية x, y, z، $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ للوحدة البنائية وكذلك إحداثيات المتجه بين النقطتين $U = 2x$، $V = 2y$ ، $W = 2z$ وباعتبار أن القمة الكبيرة فى خريطة المتجهات هى المقابلة للمتجه بين Platinum- platinum Pt-Pt فإنه يمكن تعيين x , y , z لذرة البلاتين من خرائط باترسون.



شكل (٨-١)

الترتيب الفراغى $P\bar{1}$

١- الإحداثيات الحقيقية x , y , z ؛ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

ب- إحداثيات الوحدة المتجهة $U (=2x)$ و $V (=2y)$ و $W (=2z)$

٢- المركب Copper- glycyl- L- Glutanic acid

المجموعة الفراغية لهذا المركب $C 2 2 2_1$ وهى لا تحتوى على مركز تماثل والوحدة البنائية تحتوى على ثمانية مواقع متكافئة هى:

$$x , y , z \quad ; \quad x , \bar{y} , \bar{z} \quad ; \quad \bar{x} , \bar{y} , \frac{1}{2} + z \quad ; \quad \bar{x} , y , \frac{1}{2} - z$$

بالإضافة لأربعة مواقع أخرى نتيجة المركزة عند الوجه C أى عند $\frac{1}{2} , \frac{1}{2} , 0$ وهى:

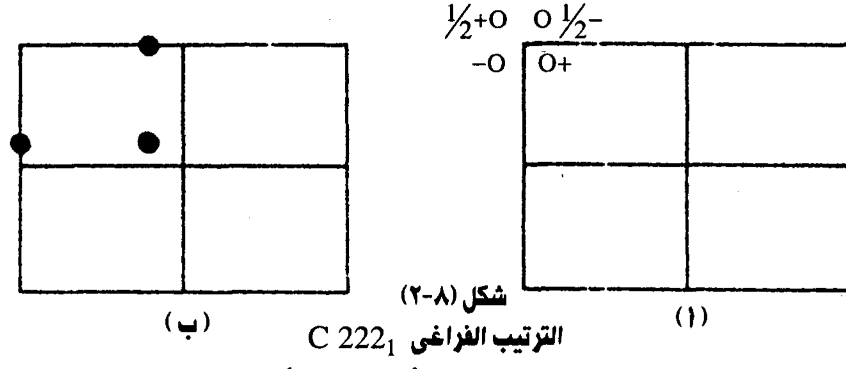
$\frac{1}{2}+x , \frac{1}{2}+y , z$; $\frac{1}{2}+x , \frac{1}{2}-y , \bar{z}$; $\frac{1}{2}-x , \frac{1}{2}-y , \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x , \frac{1}{2}+y , \frac{1}{2}-z$

وإحداثيات قمم الذرة الثقيلة فى خرائط باترسون يمكن تعيينها من طرح إحداثيات كل المواقع المكافئة فى الوحدة البنائية من المواقع الأخرى، وهذا موضح بالجدول (٨-٢).

جدول (٨-٢)

	x , y , z	$x , \bar{y} , \bar{z}$	$\bar{x} , \bar{y} , \frac{1}{2} + z$	$\bar{x} , y , \frac{1}{2} - z$
x , y , z	0	$0 , 2y , 2x$	$2x , 2y , -\frac{1}{2}$	$2x , 0 , -\frac{1}{2}+2x$
$x , \bar{y} , \bar{z}$	$0 , \overline{2y} , \overline{2z}$	0	$2x , 0 , -\frac{1}{2}-2x$	$2x , \bar{2}y , -\frac{1}{2}$
$\bar{x} , \bar{y} , \frac{1}{2}+z$	$\bar{2}x , \bar{2}y , \frac{1}{2}$	$\bar{2}x , 0 , \frac{1}{2} + 2x$	0	$0 , \bar{2}y , 2x$
$\bar{x} , y , \frac{1}{2}-z$	$\bar{2}x , 0 , \frac{1}{2}-2x$	$\bar{2}x , 2y , \frac{1}{2}$	$0 , \bar{2}y , 2x$	0

والشكل (٨-٢) يوضح الوحدة البنائية الحقيقية وخريطة باترسون المقابلة وعمليا ليس من الضرورى حساب خرائط باترسون فى الأبعاد الثلاثية للوحدة البنائية كلها ولكن يكفى حساب هذا الجزء المسمى الوحدة غير المتماثلة asymmetric unit التى يمكن منها بناء كل الخريطة المتجهة فى الأبعاد الثلاثية.



شكل (٨-٢)

الترتيب الفراغى $C\ 222_1$

١- إحداثيات الوحدة الحقيقية: x,y,z ; $x,\bar{y},\bar{z}$; $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}+z$; $\bar{x},y,\frac{1}{2}-z$

ب- إحداثيات الوحدة المتجهة: $U(=0),V(=2y),W(=2z)$; $U(=2x),V(=2y),W(=-\frac{1}{2})$; $U(=2x),V(=0),W(=2z-\frac{1}{2})$

٨-٣ الطرق المباشرة: Direct Methods

توجد طرق كثيرة لتعيين أطوار الانعكاسات بطريقة مباشرة وسنقوم بشرح أساسيات تلك الطرق التى تستخدم غالبا والتى تعتبر أسهل فى التطبيق وأوسع فى الانتشار.

٨-٣-١ المتباينات: Inequalities

من أوائل المحاولات التى استخدمت لإيجاد علاقة بين أطوار الانعكاسات وشدتها التى أدت إلى ما يسمى المتباينات لهاركر وكاسبر Harker- Kasper inequalities وهى نتيجة للجمع بين المعامل التركيبى Structure factor وبعض المتباينات الكلاسيكية أدت إلى أول طريقة لتعيين طور أحد الانعكاسات بدلالة القيمة العددية لشدته هو وانعكاسات أخرى.. والآن ننظر للمعادلة البسيطة الآتية:

$$|F_{hk\ell}|^2 < F_{000}^2 \qquad (8\text{–}16)$$

وبإضافة متطلبات مركز التماثل..

$$\therefore F_{hk\ell}^2 < F_{000}\left[\frac{1}{2}F_{000} + \frac{1}{2}F_{2h,\,2k,\,2\ell}\right] \qquad (8\text{–}17)$$

بالقسمة على F_{000}

$$U_{hk\ell} = \frac{F_{hk\ell}}{F_{000}} \qquad (8\text{–}18)$$

والمعادلة (8-17) تصبح..

$$U_{hk\ell}^2 < \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h,2k,2\ell} \qquad (8\text{–}19)$$

وأهمية المعادلة (8-19) تكمن فى حقيقة أن كلا من القيمة العددية والإشارة (+) للكمية $U_{hk\ell}^2$ معروفة بينما الإشارة للكمية $U_{2h,2k,2\ell}$ تبقى هى الوحيدة المجهولة:

$$\therefore U_{hk\ell}^2 \langle \quad \frac{1}{2}\left(\pm \frac{1}{2}\left|U_{2h,2k,2\ell}\right|\right) \qquad (8-20)$$

وإذا كانت القيـمة العددية لكل من $U_{hk\ell}^2$ ، $U_{2h,2k,2\ell}$ كبـيرة بالقدر الكافى فربما يؤدى ذلك إلى اختيار الإشارة الموجبة للانعكاس الأخيـر حتى تصبح المتـباينة صحيحة.

ويوضح الجدول (3-8) بعض الأمثلة. والقيم الموجودة فى هذا الجدول توضح أنه للحصـول على نتائج صحيـحة لابد وأن تكون الانعكاسات المسـتخدمة لهـا سعة ذات قيمة كبيرة بحيث تكـون نسبتها إلى قيمة F_{000} نسبة كبيرة أى أنها لابد وأن تمثل التـشتت المتـحد فى الطور لمعظم الإلكتـرونات فى الوحـدة البنائية ولكن مـثل هذه الانعكاسات تكون نادرة فى حالة البـلورات للمواد العضوية، ولهذا السبب لا نعـتبر المتباينات طريقة ذات فائدة كبيرة لتعيين الأطوار للمركبات المعقدة.

إذا افتـرضنا وجود عناصر تماثل أكـثر من مراكز التـماثل فإنه يمكن اسـتنباط متباينات أخرى، وهذه تكون أكثر تعقيدا من المعادلة (20-8) ولكنها تكون عادة ذات فاعلية أكبر ولا تتطلب أن تكون قيم M بهذا الكبر لتصبح مؤثرة، وعلى أية حال فإن عدد الانعكاسات التى يمكن تعيينها بهذه الطريقة تكون محدودة جدا.

جدول (٨-٣)

ملاحظات	الطور -	الطور +	$\left\|U_{2h,2k,2\ell}\right\|$	$U_{hk\ell}^2$
$U_{(2h,2k,2\ell)}$ لا بد ان تكون موجبة	0.40	0.60	0.20	0.60
لا بد ان تكون موجبة	0.45	0.55	0.10	0.50
يمكن ان تكون وجبة او سالبة	0.45	0.55	0.10	0.40
لا بد ان تكون موجبة	0.35	0.65	0.30	0.40
تكون تقريبا موجبة	0.25	0.75	0.50	0.25
يمكن ان تكون موجبة او سالبة	0.35	0.65	0.30	0.25

٨-٣-٢ المعامل التركيبى السوى: Normalized structure factor

أحد معوقات تطبيق المتباينات على قيم |F| العادية أن عملية نقصان قيم |F| مع sin θ يكون لها تأثير على النسبة $|F|/F_{000}$ فتصبح أقل من المستوى الذى يتيح الفرصة لمعرفة بيانات عن الطور لهذه الانعكاسات، فعند اشتقاق المتباينات لم يؤخذ فى الاعتبار شكل الذرات فى الوحدة البنائية ويمكن استخدامها بنفس الكفاءة لقيم F point أى قيم F التى يمكن أن توجد إذا كانت الذرات يستعاض مكانها بذرات نقطية؛ ولذلك فإنه من المعتاد تعريف ما يسمى المعامل التركيبى الوحدوى U, unitary structure factor وبحيث إن :

$$U_{hk\ell} = \frac{F_{hk\ell,\ point}}{F_{000}} \qquad (8-21)$$

$$\because\ \Sigma_i^N Z_i = F_{000}$$

أو

$$U_{hk\ell} = \frac{F_{hk\ell}}{e^{-B\left(\sin^2\theta/\lambda^2\right)}\left(\Sigma_i^N f_{oi}\right)} \qquad (8-22)$$

وباستخدام المعادلة العامة لمعامل التشتت (7-16) نحصل على :

$$U_{hk\ell} = \frac{F_{hk\ell}}{\Sigma_i^N f_{oi}} \qquad (8-23)$$

أى أن U هى معامل تركيبى أيضا له نفس الطور مثل F إلا أن قيمته تتراوح بين 1- ، 1+ وهى القيمة التى تكون الأشعة المشتتة من جميع الذرات لها نفس الطور.

فى حالة البلورة التى تحتوى على مركز تماثل نحصل على:

$$U_{hk\ell} = 2\sum_i^{N/2} n_i \cos 2\pi\left(hx_i + ky_i + \ell z_i\right) \qquad (8-24)$$

حيث n_i التى تختص بمعامل التشتت تعطى بالمعادلة:

$$n_i = \frac{f_i}{\Sigma_j f_j} \qquad (8-25)$$

أى أنها تساوى ذلك الجزء من قدرة التشتت الممثل بالذرة رقم j.

وإذا كانت كل الذرات متشابهة نحصل على . .

$$n_i = \frac{1}{N} \tag{8-26}$$

بنفس الطريقة نجد أن قيمة F^2 المتوسطة تعطى بالمعادلة . .

$$\overline{F^2} = \Sigma_i^N f_i^2 \tag{8-27}$$

وتبعا لذلك فإن قيمة U^2 المتوسطة تعطى بالمعادلة . .

$$\overline{U^2} = \Sigma_i^N n_i^2 \tag{8-28}$$

$$U_{rms} = \left(\sum_i^N n_i^2 \right)^{1/2} \tag{8-29}$$

فى المركبات العضوية التى لا تحتوى على ذرات ثقيلة (لها عدد ذرى كبير) يمكن اعتبار الذرات متشابهة ونحصل على . .

$$U_{rms} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{8-30}$$

ويتضح من المعادلة (8-30) أنه ليس من الضرورى وجود ذرات كثيرة فى الوحدة البنائية قبل أن تتناقص قيمة $|U|$ تحت القيمة التى تجعل من الممكن استخدام المتباينات عمليا، وبينما بعض الانعكاسات ربما يكون لها قيمة كبيرة للكمية $|U|$ حتى إذا كانت N لها قيمة كبيرة فإن عدد هذه الانعكاسات يتناقص بسرعة إلى الحد الذى يجعل تعيين التركيب بواسطة المتباينات فقط شيئا غير ممكن، وكما سنرى فيما بعد أن الطرق المناسبة لمثل هذا العدد الكبير يجب أن تعتمد على الاحتمالات.

لهذا السبب ولأسباب أخرى أدخل كارل و هوبتمان Karle & hauptmann ما يسمى بالمعامل التركيبى السوى $E_{hk\ell}$ وهو يعطى بالمعادلة:

$$E^2_{hk\ell} = \frac{U^2_{hk\ell}}{\overline{U^2}} \qquad (8-31)$$

ومن مميزات هذه القـيم أنها تبيح عمليـة تسوية كل مجموعـات الانعكاسات لقاعدة عامـة، وبذلك يمكن تفادى مصادر الأخطاء فى مضاهاة مجمـوعة معينة من الانعكاسات مع بعضها البعض.

والعامل الهام فى حساب قيم E هو أن أى قيمة U لابد وأن تنسب إلى $\overline{U^2}$ لمجموعـة الانعكاسات التى تنتمى إليـها، وفى حالة الانعكاسات العـامة $hk\ell$ تكون هذه القيـمة هى المعطاة فـى المعادلة (8-28) وهى تمثل المتـوسط مأخـوذا على كل الانعكاسات بما فيها الانعكاسات الغائبة بانتظام Systematically absent أما إذا كان كما هو المعتاد الانعكاسات الموجودة فقط فى المجموعة هى التى تؤخذ فى الاعتبار، وهذه تزاد شدتها بنسـبة تعتمد على نسبـة الانعكاسات التى حذفت؛ ولذلك تدمج المعادلتان (8-28)، (8-31) فى شكل عام:

$$E^2_{hk\ell} = \frac{U^2_{hk\ell}}{\varepsilon \sum_i^N n_i^2} \qquad (8-32)$$

وهى تكافئ الصيغة المستخدمة بصفة عامة فى الحسابات وهى:

$$E^2 = \frac{|F_{hk\ell}|^2}{\varepsilon \sum_i^N n_i^2} \qquad (8-33)$$

وقيمة ε فى هذه المعادلات هى أعداد صحـيحة تكون غالبا 1 ولكن يمكن أن نأخذ قيـمًا أخرى لبعض مـجموعات الانعكاسـات فى بعض المجموعات الفـراغية فمثلا فى حالة المجموعة الفراغية $P2_1/c$ تأخذ E القيمة 2 للانعكاسات $ho\ell$ ، oko وتأخذ القيمة 1 لباقى الانعكاسات وقيم ε لأى ترتيب فراغى يمكن الحصول عليها من الجداول الدولية International tables.

٨-٣-٣ طرق الاحتمالات: Probability methods

الأساس الذى بنيت عليه الطرق التى سيتم شرحـها فيما يلى هو البحث الذى نشر سنة ١٩٥٢ بواسطة ساير Sayre على الرغم من أن نتائج رياضـية مماثلة له قد نشرت فيمـا قبل ذلك التاريخ بحيث يمكن إثبات المعادلة التـالية فى حالة وجود بعض القيود.

$$F_{hk\ell} = \varphi_{hk\ell} \Sigma_{h'} \Sigma_{k'} \Sigma_{\ell'} F_{h'k'\ell'} \bullet F_{h-h',k-k',\ell-\ell'} \qquad (8-34)$$

حيث تكون $\varphi_{hk\ell}$ معامل قياس Scale factor يمكن حسابه.

وتطبيق هذه المعادلة يعنى أن أى معامل تركيبى يمكن تعيينه من حاصل ضرب معـاملات التركيب لكل زوج مـن الانعكاسات يكون مجمـوع إحداثيات مـيلر لها يعطى إحداثيات ميلر للانعكاس المطلوب تعين معامله التركيبى.

أى أن المعامل الـتركيـبى للانعكاس (213) يعـتمـد على حاصل ضـرب F (322)، $F(\bar{1}\bar{1}1)$ وكذلك F (604) ، $F(\bar{4}1\bar{1})$ وهكذا.

وللوهلة الأولى يعتقد أن المعادلة (8-34) غير ذات فائدة حيث يبدو أنه لتعيين قيمة F لأحد الانعكاسات لابد من مـعرفة القيمـة العددية وكذلك زاوية الطور لكل الانعكاسات الأخرى ولكن فى حـالة إذا كانت قيمة $F_{hk\ell}$ كبيـرة يمكن تطبيق المعادلة الآتية:

$$S(F_{hk\ell}) \sim S(F_{h'k'\ell'}) \bullet S(F_{h-h',k-k',\ell-\ell'}) \qquad (8-35)$$

أو كما تكتب أحيانا..

$$S(F_{hk\ell}) \bullet S(F_{h'k'\ell'}) \bullet S(F_{h-h',k-k',\ell-\ell'}) \sim +1 \qquad (8-36)$$

S معناها إشارة «Sign» والعلامة ~ معناها احتمـال أن تكون مساوية وقيم S ربما تأخذ القيمة 1+ أو 1-.

نجد أن المعادلة (8-35) هى معادلة احتمالية اشتقت من المعادلة (8-34) وهى أساس معظم عمليات تعيين أطوار الانعكاسات بالطرق المباشرة، والمعادلة (8-35) تسرى أيضا على الحالات التى يمكن أن تستخدم فيها المتباينات أى أن المتباينات تمثل الحالات التى تصبح فيها الاحتمالات مؤكدة.

$$F(2h,2k,2\ell) \sim S(hk\ell) \bullet S(hk\ell) \qquad (8-37)$$

أى أنه بصرف النظر عن إشارة $F_{hk\ell}$ فإن $F(2h,2k,2\ell)$ ستكون موجبة $\{(-1)^2$ أو $(+1)^2\}$ إذا كانت الانعكاسات قوية بدرجة كافية، وهذه هى نفس النتيجة التى نتوصل إليها بتطبيق المتباينات فى المعادلة (8-20) ولهذا السبب فإن المتباينات لا تستخدم عمليا لأن نفس النتائج نحصل عليها بدرجة عالية من الاحتمال من المعادلة (8-35).

والسؤال ما هى قيمة الاحتمالات بدقة للمعادلة (8-35)، (8-37) يعتبر سؤالا مهما وقد درست هذه المشكلة ووضعت لها إجابات عدة.

والمعادلة التى تعطى الاحتمال والتى تستخدم غالبا هى التى استنبطها كوكران وولفسون Cochran and woolfson.

$$P= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{\left(\sigma_3/\sigma_2^3\right)\left|U_{hk\ell}\, U_{h'k'\ell'}\, U_{h-h',k-k',\ell-\ell'}\right|\right\} \qquad (8-38)$$

حيث p هى احتمال أن المعادلة (8-35) يمكن تطبيقها.

$$\sigma_3 = \Sigma_i^N\, n_i^3 \qquad (8-39)$$

$$\sigma_2 = \Sigma_i^N\, n_i^2 \qquad (8-40)$$

حيث قيم n هى المُعرَّفة فى المعادلة (8-25) وإذا كانت كل الذرات للوحدة البنائية متساوية نحصل على:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{N}{N^3}\left(\frac{N}{N^3}\right)^{-3} = N \qquad (8-41)$$

$$\therefore P = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}\tanh\left\{N\left|U_{hk\ell}\ U_{h'k'\ell'}\ U_{h-h',k-k',\ell-\ell'}\right|\right\} \qquad (8\text{–}42)$$

وبتحويل قيم U إلى E نحصل على . .

$$P=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\tanh\left\{(\sigma_3/\sigma_2)^{3/2}\left|E_{hk\ell}\ E_{h'k'\ell'}\ E_{h-h',k-k',\ell-\ell'}\right|\right\} (8\text{–}43)$$

أو . .

$$P= \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\tan h\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\left|E_{hk\ell}\ \ E_{h'k'\ell'}\ \ E_{h-h',k-k',\ell-\ell'}\right|\right\} \quad (8\text{–}44)$$

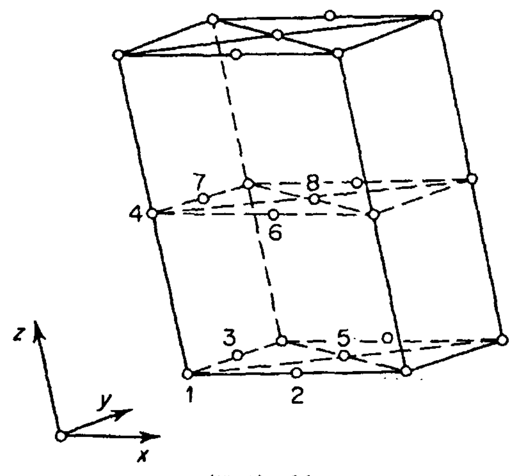
٨-٣-٤ طريقة جمع الرموز: symbolic addition method

استخدمت عدة تقنيات لتطبيق المعادلة (8-35) ومشتقاتها فى مشكلة تعيين الأطوار عمليا وسنقوم بشرح الطريقة التى استخدمها زكريازن Zachariasen سنة 1952 حيث نشرت فى بحث مرفق بذلك الخاص بـ Sayre ومنذ ذلك التاريخ والمحاولات لم تكف عن محاولة استخدامها إلى أن شاع استخدامها وسميت بعد ذلك طريقة جمع الرموز symbolic addition method وقد قام كارل Karle وآخرون باستخدامها فى تعيين التركيب بنجاح لعدد كبير من المركبات التى تحتوى على مركز تماثل.

الطريقة تعتمد على أن نبتدئ أولا بعدد محدود من الأطوار تستخدم بالاستعانة بالمعادلة (8-35) لتعيين أطوار أكثر وأكثر للحصول على عدد كاف لحساب الكثافة الإلكترونية باستخدام متسلسلة فوريير تمثل التركيب، والخطورة فى هذه الطريقة تكمن فى أن أى خطأ فى تعيين أحد الأطوار فى المراحل الأولى ينشأ عنه بناء هرم خاطئ من الأطوار، وللتغلب على ذلك نقوم ببناء أهرامات كثيرة من الأطوار ونختبرها لمعرفة الصحيح منها. وقد أصبح ذلك ممكنا مع تطور الحاسبات الإلكترونية فى العصر الحالى.

أول مشكلة يجب التغلب عليها عمليا هى كيفية الحصول على أطوار يمكن استخدامها كبداية، ومن حسن الحظ أنه يمكن اختيار عدد محدود غالبا ما يكون ثلاثة (وإن كان أحيانا أقل) ممكن أن تُعطى لها قيماً اعتباطا مع الأخذ فى الاعتبار بعض القيود وهذه القيم الاعتباطية تكون هى القائمة الأولى.

ومشكلة تحديد الانعكاسات التى يمكن أن نعطى لها قيما للأطوار اعتباطا درست لكل المجموعات الفراغية وسنشرح بالتفصيل أبسط الحالات وهى الخاصة بالمجموعات الفراغية التى تحتوى على مركز تماثل فى حالة النظام: ثلاثى الميل وأحادى الميل والمعينى القائم (triclinic; monoclinic; orthorhombic) وأى من هذه المجموعات الفراغية يمكن أن يكون شكل الوحدة البنائية لها كما هو موضح فى شكل (٨-٣) الذى يحتوى على مراكز التماثل فقط دون عناصر التماثل الأخرى، فى مثل هذه الأحوال يختار مركز الوحدة البنائية عند أحد مراكز التماثل.



شكل (٨-٣)
وحدة بنائية فى تركيب له مركز تماثل والمراكز المختلفة

وسنوضح فيما يلى أن تغير المركز للوحدة البنائية من مركز تماثل لآخر يؤثر فقط على الأطوار وليس القيمة العددية للمعادلات التركيبية للانعكاسات المحسوبة من مواقع الذرات، وعلى هذا فإنه لا مفاضلة بين أى من مراكز التماثل هذه.

حيث إن معادلة المعامل التركيبى لبلورة لها تماثل هى:

$$F_{hk\ell} = 2\sum_{i}^{N/2} f_i \cos 2\pi \left(hx + ky + \ell z\right) \qquad (8\text{–}45)$$

نفترض أن المركز سيتغير من الوضع (1) إلى الوضع (2) أى أنه سيصبح عند $x-\frac{1}{2}$.

$$\therefore F'_{hk\ell} = 2\sum_{i}^{N/2} f_i \cos 2\pi \left(hx - \frac{h}{2} + ky + \ell z \right) \qquad (8-46)$$

$$\therefore F'_{hk\ell} = 2\sum_{i}^{N/2} f_i \cos \left[2\pi (hx + ky + \ell z) - \pi h \right] \qquad (8-47)$$

$$\therefore F'_{hk\ell} = 2\sum_{i}^{N/2} f_i \left[\cos 2\pi (hx + ky + \ell z) \cos(-\pi h) \right.$$

$$\left. + \sin 2\pi (hx+ky+\ell z) \sin(-\pi h) \right] \qquad (8-48)$$

وبما أن: $\cos n\pi = (-1)^n$ ، $\sin n\pi = 0$ لأى عدد صحيح n.

$$\therefore F'_{hk\ell} = 2\sum_{i}^{N/2} f_i \cos 2\pi (hx + ky + \ell z) (-1)^h \qquad (8-49)$$

$$\therefore F'_{hk\ell} = (-1)^h / F_{hk\ell} \qquad (8-50)$$

وعلى ذلك فإن إزاحة المركز مسافة $^a/2$ يؤدى إلى تغيير إشارة كل الانعكاسات التى تكون قيمة h لها فردية ولكن لا تتغير قيمة $|F|$.

ويمكن بالمثل اشتقاق معادلات لكل إزاحة للمراكز المبنية فى الشكل (٨-٣) توضح أن التغير بمقدار $^1/2$ على امتداد أى محور ينتج عنه تغير الإشارة للانعكاسات التابعة له التى تكون إحداثيات ميلر لها كمية فردية، أما الانعكاسات التى تكون إحداثيات ميلر لها زوجية فإنها لا تتأثر.

وإذا كانت الإزاحة تتضمن اتجاهين من المحاور مثل b/2, a/2 للوصول للمركز رقم5 مثلا فإن النتيجة تصبح:

$$\therefore F^2_{hk\ell} = (-1)^{h+k} F_{hk\ell} \qquad (8-51)$$

ولا يحدث تغير فى الإشارة إلا إذا كان أحد المعاملات h أو k وليس كلاهما له قيمة فردية.

الجـدول (٨-٤) يوضح المجمـوعة الكاملة لتـغيـرات الإشارة لمجـموعـة من الانعكاسات كانت بداية الإشارة لها موجبة، وذلك لكل التجمعات الممكنة للإحداثيات الفردية والزوجيـة وكذلك المراكز، والجدول يعطينا القواعـد التى تتبع فى كيفية اخـتيار الإشـارات، وحيث إن الإشـارات للانعكاسـات من النوع eee لا تـتـغيـر أبدا فـمن الواضح أنها إشـارات ثابتة معـتمدة على التـركيب (structure invariants) ولا يمكن إعطاءها قيمـا حسب رغبتنا. أما باقى الفصـائل فهى تكون موجبة لعدد أربـعة مراكز للوحدة البنائية وتكون سالبة فى حالة اختيار المراكز الأربعة الأخرى للوحدة البنائية.

وطالما أننا نجـد إشـارات موجـبـة وسـالبة فى الجـدول لأى مـجـموعـة من الانعكاسات فإن بعـض الانعكاسات التى تتبع هذه المجموعـة يمكن أن تعطى إشارة اعتباطيا حيث إن هذا يعنى فقط اختيار مركز من الاثنين الممكنين.

جدول (٨-٤)
العلاقات بين الإشارات للمراكز الممكنة

المركز	الإزاحة	نوع الانعكاس							
		eee	oee	eoe	eeo	ooe	oeo	eoo	ooo
1	a	+	+	+	+	+	+	+	+
2	a/2	+	-	+	+	-	-	+	-
3	b/2	+	+	-	+	-	+	-	-
4	c/2	+	+	+	-	+	-	-	-
5	(a+b)/2	+	-	-	+	+	-	-	+
6	(a+c)/2	+	-	+	-	-	+	-	+
7	(b+c)2	+	+	-	-	-	-	+	+
8	(a+b+c)/2	+	-	-	-	+	+	+	-

وعلى سبيل المثال فإن الانعكاس من النوع o e e مثل 744 يعرَّف على أنه + (موجـب) وهذا يقلل من العدد الممكن للـمراكز الأربـعة (1, 3, 4, 7). وإشارات

الانعكاسات من النوع o e e أصبحت الآن ثابتة، وعلى هذا لا نستطيع اختيار أى انعكاسات من هذه المجموعة، وباقى المجموعات كلها تعطى احتمالين بإشارة موجبة واثنين بإشارة سالبة وذلك للمراكز الأربعة التى تجعل المجموعة o e e موجبة. وعلى هذا أى انعكاس من هذه المجموعات على سبيل المثال 516 وهو من المجموعة o o e يمكن أن يأخذ الإشارة الموجبة، وهذا يضيِّق عملية الاختيار للمراكز 1، 4 فقط وبعد ذلك يجب أن يحدث اختيار لأحدهما وهذا الاختيار الأخير يكون مقيَّداً أكثر مما قبله، فالمجموعة o e e ، o o e سبق أن ثبتت والاختيار من المجموعة e o e أيضا غير مسموح به، فكما يوضح الجدول (٨-٤) فإن الانعكاسات فى المجموعة e o e تكون موجبة لكل من المركزين 1 ، 4 أى أن الإشارات لهذه المجموعة تكون قد حددت فعلا بالاختيارات التى أجريت ولا يمكن أن تختار اعتباطا. أما باقى المجموعات فكلها لها إشارة موجبة وإشارة سالبة لهذه المراكز وأى منها يمكن أن يستخدم لتحديد الإشارة الثالثة لتحديد المركز فى النهاية.

ويمكن تلخيص المناقشة السابقة بدلاله الاتحادات المسموح بها إحداثيات ميلر باستخدام رياضيات التعادل Parity arithmetic التى تتضمن :

$$e + e = o + o = e \qquad (8-52)$$

$$e + o = o + e = o \qquad (8-53)$$

والقاعدة هى أنه بنفس الطريقة التى تجعل الانعكاسات التى تكون إحداثياتها كلها زوجية لا يمكن استخدامها، كذلك فإنه لا يُسمح باستخدام مجموعة من الانعكاسات (اثنان أو ثلاثة) يكون مجموع إحداثيات ميلر لها كلها زوجية e e e والجدول (٨-٥) يعطينا أمثلة للمجموعات المسموح وغير المسموح بها.

جدول (٨-٥)

	المجموعات المسموح بها	المجموعات غير المسموح بها
1	e e o , etc.	e e e
2	e e o + o o o = o o e	e o e + e o e = e e e
3	o e e + o o e + o o o = o e o	e e o + o o e + o o o = e e e
4	o o o + o o e + e o o = e o e	o e e + o o e + e o e = e e e
5	e e o + e o e + o e e = o o o	o e o + o o e + e o o = e e e

مما تقدم يتضح أنه مع الأخذ فى الاعتبار القواعد السالفة الذكر فإنه يمكن إعطاء إشارات لعدد ثلاث انعكاسات، كما أنه من الممكن أيضا تعيين إشارات الانعكاسات التى ترتبط بعلاقات تماثل بالانعكاسات الثلاث الأصلية وعلى سبيل المثال فإنه فى حالة النظام أحادى الميل يكون عندنا العلاقات الآتية (International tables vol.1) إذا كانت $h+\ell$ كمية زوجية تكون . .

$$F_{hk\ell} = F_{h\bar{k}\ell} = F_{\bar{h}k\bar{\ell}} \qquad (8-54)$$

$$F_{\bar{h}k\ell} = F_{\bar{h}\bar{k}\ell} = F_{hk\bar{\ell}} \qquad (8-55)$$

وإذا كانت $h+\ell$ كمية فردية تكون . .

$$F_{hk\ell} = -F_{h\bar{k}\ell} = -F_{\bar{h}k\bar{\ell}} \qquad (8-56)$$

$$F_{\bar{h}k\ell} = -F_{\bar{h}\bar{k}\ell} = -F_{hk\bar{\ell}} \qquad (8-57)$$

وذلك فى حالة المجموعة الفراغية $P2_{1/C}$.

وإلى جانب الإشارات التى تعطى لتحديد المركز فإنه يمكن أيضا إعطاء بعض الانعكاسات رموزا لتحديد إشارتها مثل a ، b ، c ،.... حيث تضاف إلى الانعكاسات السالفة الذكر لتكوّن المجموعة الأساسية التى ستستخدم فى إيجاد علاقة وتعيين إشارات جديدة، وفى النهاية نجد أنه فى الإمكان تعيين الإشارات الصحيحة للرموز a ، b ، ....

والدراسة الخاصة بعملية اختيار المركز وأطوار الانعكاسات التى لها علاقات بالانعكاسات الأخرى فى حالة الشبيكات غير البسيطة والمجموعات الفراغية ذات التماثل العالى تكون مشابهة لذلك ولكنها أكثر تعقيدا، والآن توجد برامج على الحاسب الآلى تعمل أوتوماتيكيا ليس فقط فى حالة البلورات التى تحتوى على مركز تماثل ولكن أيضا فى حالة البلورات التى ليس لها مركز تماثل، ولو أن تعيين الأطوار فى مثل هذه الحالات يكون أكثر صعوبة حيث إن قيم الأطوار لا تكون محصورة بين 0° و 180° كما هو الحال فى حالة البلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل.

وفى حالة البلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل فإنه إلى جانب الأطوار الثلاثة اللازمة لتحديد المركز يضاف طور رابع للاختيار بين الشكلين الإينتيومورفين enantiomorphic forms (هما الشكلان الذى يعطى أحدهما زاوية طور لأحد الانعكاسات قيمتها α ويعطى الشكل الثانى زاوية طور قيمتها $-\alpha$ لنفس الانعكاس) (شكل ٨-٤).

وفى هذه الحالة تعين الأطوار التى تتراوح قيمتها بين $-\pi$ ، $+\pi$

باستخدام العلاقات التى وضعها I. L. Karle & J. Karle سنة ١٩٦٦م وهى:

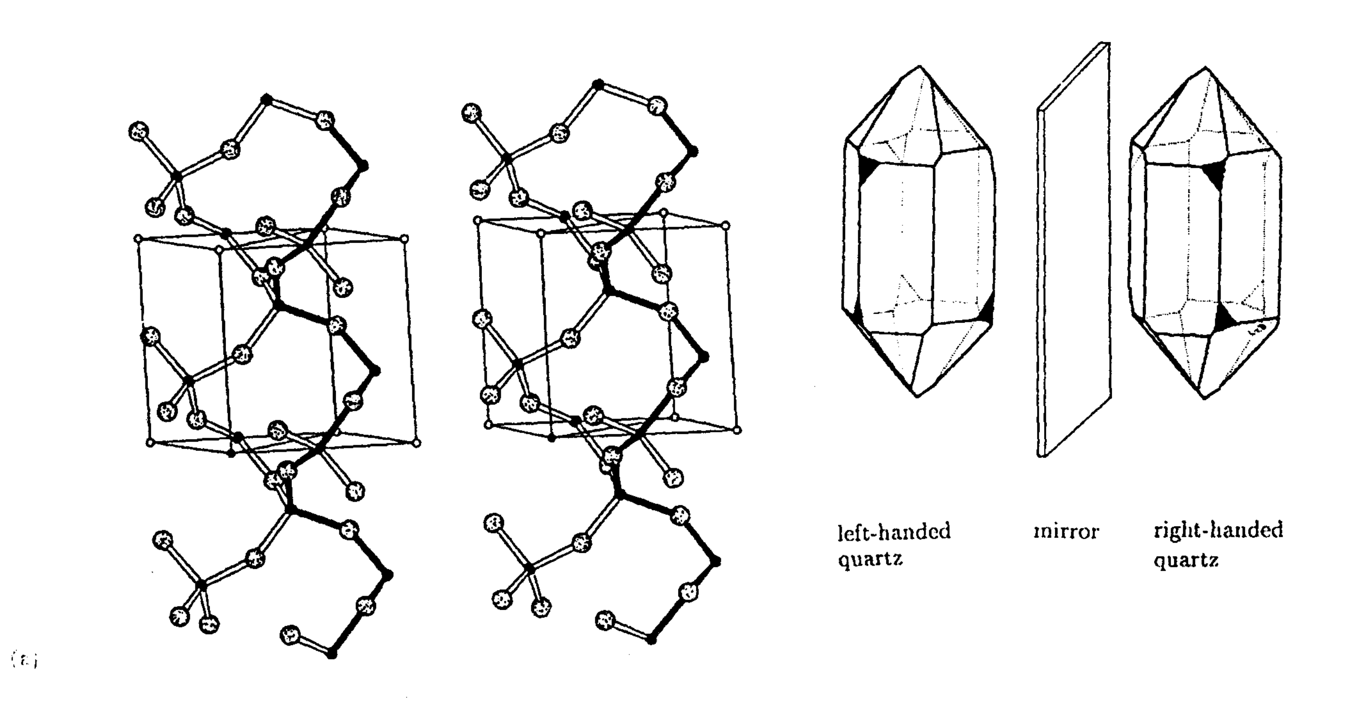
$$\varphi_h \approx \langle \varphi_k + \varphi_{h-k} \rangle\, k_r \qquad (8\text{–}58)$$

حيث تعنى h الانعكاس $hk\ell$ ، φ_h هو طور معامل التركيب السوى E_h.

$$\varphi_h \approx \frac{\Sigma_{k_r} |E_k E_{h-k}| (\varphi_k + \varphi_{h-k})}{E_{k_r} |E_k\ E_{h-k}|} \qquad (8\text{–}59)$$

$$\tan \varphi_h = \frac{\Sigma_{k_r} |E_k E_{h-k}| \sin(\varphi_k + \varphi_{h-k})}{E_{k_r} |E_k E_{h-k}| \cos(\varphi_k + \varphi_{h-k})} \qquad (8\text{–}60)$$

، k_r تدل على الحدود p فى مفكوك تيلر Taylor لدالة الجيب وهى تتطلب أن تكون البيانات المستخدمة هى فقط التى تكون قيمتها (| E |) كبيرة.



شكل (٨-٤)

تركيب الكوارتز SiO_2

يوضح منظر مجسم له وشكل البلورة

٨-٣-٥ طريقة الاستبدال المتشاكل: Isomorphous Replacement method

طريقة الاستبدال المتشاكل هى أول طريقة تستخدم لتعيين الأطوار فى حالة تعيين التركيب البلورى للبروتينات، وأول وصف لظاهرة التشاكل كان سنة ١٨١٩ فالبلورات المتشاكلة من تعريفها هى بلورات تكون متماثلة طبق الأصل ما عدا أن أحد ذراتها أو أكثر تكون مستبدلة بذرات أخرى تشبهها كيميائيا وتختلف فى قدراتها على تشتيت الأشعة السينية والطريقة المتبعة لتعيين الأطوار لزوج من البلورات المتشاكلة تعتمد على المعرفة بالفروق فى شدة الأشعة بين مجموعات البيانات للبلورتين المتشابهتين وموضع الذرة المتغيرة وهى الكمية التى يمكن الحصول عليها من تحليل خرائط باترسون أو من خرائط الفروق للكثافة الإلكترونية (انظر ص ٢٤٢).

٨-٤ تدقيق نتائج تعيين التركيب: Refining Crystal Structure

مرحلة تحسين نتائج تعيين التركيب تبدأ بعد الحصول على تركيب يحتوى على كل الذرات ولا توجد قيمة واحدة للكمية R $\left(R = \frac{\Sigma \left\| F_0 \right| - \left| F_c \right\|}{\Sigma \left| F_0 \right|} \right)$ يمكن اعتبارها مقياسا لتكون قيمة النهاية الصغرى التى يمكن أن نتأكد عند الوصول إليها بنجاح عملية التدقيق ولكن عادة يمكن البدء فى هذه العملية إذا كانت قيمة R حوالى 0.3، ومن ناحية أخرى يمكن أن يحتوى التركيب على مظاهر خاطئة فى بعض الأحوال رغم أن قيمة R يمكن أن تقل عن ذلك وفى هذه الحالة تفشل عملية التدقيق.

٨-٤-١ التدقيق باستخدام متسلسلة فوريير:

Refinement by Successive Fourier Syntheses

يمكن باستخدام متسلسلة فوريير وقيم F_0 كمعاملات لها أن يتم حساب الكثافة الإلكترونية وتعيين مواقع الذرات من جديد حيث تستخدم فى إعادة حساب معاملات التركيب ثم تستخدم الأطوار الجديدة مع قيم معاملات التركيب المقاسة عمليا لإعادة حساب الكثافة الإلكترونية وتعاد هذه العملية عدة دورات حتى لا نجد تغيرا يذكر فى أماكن الذرات، وبالتالى لا يوجد تغيير فى الأطوار التى تم حسابها من معاملات التركيب، وفى مثل هذه الحالات نستنبط إحداثيات الذرات من خرائط الكثافة الإلكترونية بيانيا.

٨-٤-٢التدقيق بمتسلسلة فورييرللفروق:

Refinement by Difference Fourier

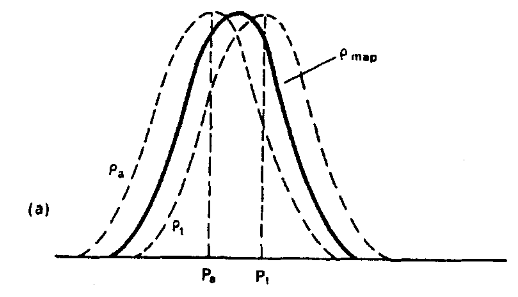
طريقة أخرى لتحسين نتائج تعيين التركيب يمكن إجراؤها باستخدام متسلسلة فوريير التى تكون معاملاتها ΔF بدلا من F_0 حيث ΔF هى الفرق بين معاملى التركيب المقاس عمليا F_0 والذى يحسب بمعلومية إحداثيات الذرات F_c .

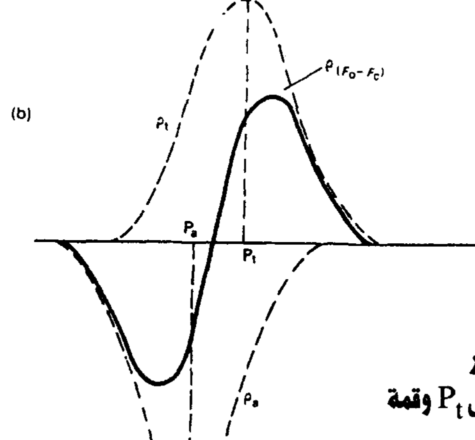
$$\Delta F = F_0 - F_c \qquad (8-61)$$

ومميزات مثل هذه الدالة يمكن تلخيصها كالآتى:

$$\delta_0 - \delta_0 = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell \Delta F_{hk\ell}\, e^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} \qquad (8-62)$$

هذه الدالة تمثل الفرق بين الكثافة الإلكترونية الحقيقية وتلك المفترض أنها خاصة بالشكل الذى استخدم فى حساب قيم F_c؛ ولذلك فلها الخاصية الإضافية وهى توضيح الأخطاء فى التركيب، ويمكن أن تستخدم كأساس لعملية التحسين؛ فالأوضاع الصحيحة للذرات تظهر لسطح مستوى تقريبا قليل الانحدار، حيث إن القمم الخاصة بها تكون قد





شكل (٨-٥)

عملية تدقيق بواسطة متسلسلات فوريير

a - العلاقة بين الموقع المفترض P_a والموقع الحقيقى P_t وقمة الكثافة الإلكترونية نتيجة إزاحة بسيطة للذرة .

b- علاقة مماثلة فى حالة متسلسلة الفروق.

أزيلت، أما بالنسبة للذرات التى يوجد خطأ فى أوضـاعها فإن الوضع الخطأ لها يقع على نقطة منخـفضة فى خريطة الـكثافة الإلكتـرونية والوضع الصحـيح لها يقع على قمة، وفى هذه الأحوال فـالوضع الذى كان مفترضا يمكن أن يتم تصحيـحه بإزاحته من القاع إلى القمة. أما إذا كان الوضع المفترض به الخطأ بسيط فإنه يقع على منحدر بين القمة والقاع، وفى هـذه الحالة يمكن تصحيحه بإزاحتـه نحو أعلى المنحدر (انظر الشكل ٨-٥).

٨-٤-٣ التدقيق باستخدام المربعات الصغرى: Least squares Refinement

فى هذه الطريقة تتم عمليـة التدقيق بطريقة تكرارية تُحسَّن فيهـا المتغيرات التى تؤثر فى حساب المعامل التـركيبى حتى تكون القيم المحسوبة أقرب إلى القـيم المقاسية عمليا والمتغيرات التى يتم تحسينها أو تعيينها بدقة أكثر هى: إحداثيات الذرات، القيم التى تحدد تـذبذب الذرات الحرارى حول مـواقعـها، كذلك مـعامل القـياس الذى يستخدم لوضع المعامل التركـيبى المقاس عمليا فى مقياس مطلق absolute scale أما البيـانات العمليـة فهى قـيم معامـلات التركـيب التى نحصل عليـها من قـيم شدة الانعكاسات المقاسة عمليا والأطوار التى نحصل عليها (يتم تعيينها) بالطرق المباشرة أو غير المباشرة.

وفيما يلى المتغيرات التى تجرى عليها عملية التدقيق:

١- إحداثيات الذرات: Atomic Coordinates

يتم تحسين إحداثيات الذرات عن طريق حساب معاملات التركيب التى تدخل فى حسابها..

$$F(hk\ell) = \sum_j f_j\,(hk\ell)\exp\left[2\pi i\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)\right] \qquad (8\text{–}63)$$

وإذا كانت البلورة لها مركز تماثل فإن المعادلة تصبح..

$$F(hk\ell) = \sum_j f_j\,(hk\ell)\cos 2\pi\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right) \qquad (8\text{–}64)$$

حيث x_j , y_j , z_j هى إحداثيات الذرات منسوب لطول محاور الوحدة البنائية.

٢- معامل التذبذب الحرارى للذرات: Atomic Vibration Parameters

سبق أن أوضحنا أن معامل التشتت الذرى F يعتمد ليس فقط على عدد الإلكترونات فى الذرة ولكن أيضاً على التذبذب الحرارى للذرات حول موقعها حيث إن هذا يزيد من الحجم الذى تشغله الإلكترونات فى الذرة وهى التى تحدث تشتت الأشعة السينية، والنتيجة هى تقليل قيمة F مع $\sin\theta/\lambda$ بسرعة أكبر مما هى لو كانت الذرة ساكنة لا تتذبذب، وهذا يمكن أخذه فى الاعتبار إذا ضربت f_0 فى معامل حرارى كالآتى:

$$F = f_0 \, e^{-\left(B\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \qquad (8-65)$$

حيث B هو المعامل الحرارى الذى يرتبط مع متوسط مربع الإزاحة للذرات μ بالعلاقة:

$$B = 8\pi^2 \, \overline{u^2} \qquad (8-66)$$

وهذه المعادلة تسرى فى حالة إذا كان تذبذب الذرة متساويا فى جميع الاتجاهات isotropic وحيث إن تذبذب الذرات يكون غير متساوٍ anisotropic فإن u تعطى بالمعادلة:

$$\overline{U^2} = U_{11}\ell_1^2 + U_{22}\ell_2^2 + U_{33}\ell_3^2 + 2U_{23}\ell_2\ell_3 + 2U_{31}\ell_3\ell_1 + 2U_{12}\ell_1\ell_2$$

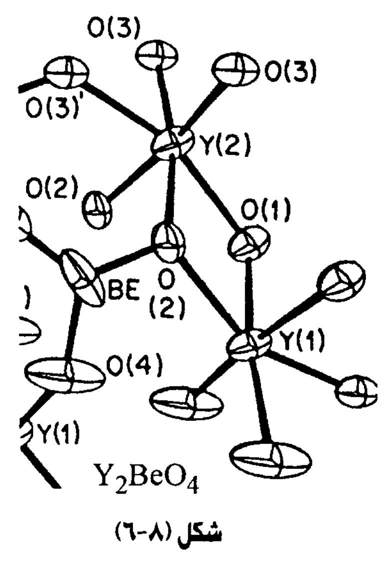
حيث $\overline{U^2}$ هو متوسط مربع السعة للذبذبة فى اتجاه متجه الوحدة ℓ والمعامل 2 ينشأ نتيجة أن $U_{23} = U_{32}$ وهكذا.

و U، ℓ تعرف بالنسبة لمحاور الشبيكة العكسية *c و *b و *a وبذلك تكون مركبة U فى الاتجاه [100] الموازية للمحور *a هى $\overline{U^2} = U_{11}$

وعند كل نقطة فى الشبيكة العكسية يكون المعامل الحرارى.

$$q(hk\ell) = \exp\left[-2\pi^2\left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}\ell^2c^{*2} + 2U_{23}k\ell b^*c^* + 2U_{32}\ell hc^*a^* + 2U_{12}hk\,a^*b^*\right)\right] \qquad (8-67)$$

والوحـدات لقـيم U_{ij} تكون $Å^2$ وقـيم B_{ij} الست تكوّن قطعـا ناقصـا للذبذبة كمـا فى شكل (٨-٦).



شكل (٨-٦)

وطريقة أخرى يمكن بهـا التعامل مع الذبذبة غيـر المتسـاوية فى الاتجاهات المخـتلفة هـى إعادة ترتيب التعبير الخاص بالمعامل الحرارى . .

$$\exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] = \exp\left[-\frac{B}{4}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

$$= \exp\left[-\frac{B}{4}\left(\frac{1}{d}\right)^2\right] \qquad (8-68)$$

حيث d هى المسافة بين المستـويات وبذلك تكون $\frac{1}{d(hk\ell)}$ هو طول متجه فى الشبيكة العكسية من المركز حتى النقطة $hk\ell$.

$$\because \frac{1}{d(hk\ell)} = \left(h^2a^{*2}+k^2b^{*2}+\ell^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2h\ell a^*c^*\cos\beta^*+2k\ell b^*c^*\cos\alpha^*\right)^{1/2}$$

∴ المعامل الحرارى =

$$\exp\left[-\frac{1}{4}\left(B_{11}h^2a^{*2}+B_{22}k^2b^{*2}+B_{33}\ell^2c^{*2}+2B_{12}hka^*b^*\cos\gamma^* + 2B_{13}h\ell a^*c^*\cos\beta^* + 2k\ell b^*c^*B_{23}\cos\alpha^*\right)\right] \qquad (8-69)$$

٨-٤-٤ طريقة المربعات الصغرى: Least Squares Method

طريقة المـربعات الصغـرى كمـا وصفـها فى الأصل Legendre تطبق بجعل مجموع المربعات للأخطاء فى F_c أقل ما يمكن، ويتم إجراء دورات عديدة حيث يتم تحسين قيم كل متغير بعـد كل دورة ويستمر تكرار العملية إلى أن نصل إلى نقطة لا يحدث فيها أى تحسن كما توضحه لنا معادلة معامل التوافق R (معامل الثقة).

$$R = \Sigma\left(|F_0| - |F_c|\right)/\Sigma|F_0| \qquad (8-70)$$

وهذا يمكن التعبير عنه إما بنسبة مئوية أو بكسر عشرى (10% أو 0.10) وقد أوضح Cruick shank أنه للحصول على أطوال الروابط بدرجة من الدقة فى حدود 0.01 Å فإن معامل التوافق R لابد أن يصل إلى 1% والقيمة المعتادة للمعامل R فى حالة الحصول على بيانات الحيود من الأفلام تتراوح بين7% إلى 10% وفى حالة تعيين التركيب من قياسات أشعة الحيود على جهاز الحيود من البلورات الأحادية تقل قيمة R حيث تكون قياسات شدة الانعكاسات أكثر دقة.

الطريقة التى تستخدم لحل عدد N من المعادلات الآنية فى عدد n من المجاهيل حيث $N > n$ تطبق فى عملية تدقيق نتائج تعيين التركيب البلورى كالآتى:

إذا كانت الأخطاء فى قيم F_0's تتبع توزيع جاوس فإن أفضل قيم للمتغيرات هى تلك التى تنتج من جعل قيمة المعادلة التالية نهاية صغرى:

$$R = \Sigma_{hk\ell}\ \omega\ (hk\ell) \left(|F_0\ (hk\ell)| - |F_c\ (hk\ell)| \right)^2 \qquad (8\text{–}71)$$

حيث ω هو كمية الثقل الخاص بكل حد ويؤخذ متناسب تناسب عكسى مع مربع الخطأ المتوقع فى قيمة F_0 أى أن:

$$\omega\ (hk\ell) = \frac{1}{\sigma^2\ (hk\ell)} \qquad (8\text{–}72)$$

وحيث إن R تعتمد على كل المتغيرات المؤثرة على قيمة معامل التركيب وهى إحداثيات الذرات ومعاملات الذبذبة الحرارية ومعامل القياس..

فدعنا نفترض أن P_1، P_2، P_3 ..... P_n هى المتغيرات التى عددها n الموجودة فى $|F_c|$ ومطلوب تعيينها، أما معامل القياس للكمية $|F_c|$ فيجب تعيينه من المتغير المقلوب للكمية $|F_c|$.

فلكى تكون R نهاية صغرى يجب أن يكون:

$$\frac{\partial R}{\partial P_j} = 0 \qquad (j = 1, \ldots\ldots n) \qquad (8\text{–}73)$$

$$\text{i. e.} \sum_{hk\ell} \omega\ \Delta\ \frac{\partial\ |F_c|}{\partial\ P_j} = 0 \quad (j = 1, \ldots\ldots n) \qquad (8\text{–}74)$$

$$\Delta = |F_0| - |F_c|$$

ولمجموعة من قيم P_j القريبة من القيم الصحيحة يمكن أن نحصل على مفكوك القيمة Δ بواسطة متسلسلة تيلور Taylor's series للمرتبة الأولى كما يأتى:

$$\Delta (p + \varepsilon) = \Delta (p) - \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_i \frac{\partial |F_c|}{\partial P_i} \qquad (8\text{–}75)$$

حيث ε_i هو إزاحة صغيرة فى قيمة أحد المتغيرات P_i.

وبالتعويض من المعادلة (8-75) فى (8-74) نحصل على المعادلات السويَّة Normal Equations.

$$\sum_{j=1}^{n} \left\{ \sum_{hk\ell} \omega (hk\ell) \frac{\partial |F_c|}{\partial P_i} \frac{\partial |F_c|}{\partial P_j} \right\} \varepsilon_j = \sum_{hk\ell} \omega (hk\ell) \, \Delta \frac{\partial |F_c|}{\partial P_j} \qquad (8\text{–}76)$$

$$j = 1, \ldots\ldots\, n$$

وهذه المعادلات فى شكل مصفوفة تكون:

$$\sum_i a_{ij} \, \varepsilon_j = b_j \qquad (8\text{–}77)$$

٨-٥ تعيين التركيب للجزيئات الكبيرة:

Determination of the Structure of Macromolecules

تعبيـر الجزيئات الكبيرة يقصـد به مركبات مخـتلفة تشمل مركبات لهـا أهمية بيولوجية مثل البروتينات والأحماض النووية وبعض البلمرات الهامة المحضرة معمليا. ونتيجة كبر حـجم جزيئات هذه المركبات فإن أشكالها تختلف اختلافـا كبيرا كما أن الشكل الهندسى لهذه الجزيئات له تأثير كبير على سلوكها الكيماوى والبيولوچى.

والجزيئات الكبيرة ذات الأهمية للبيولوچيين والعاملين فى الكيمياء الحيوية يمكن أن تنمو منها بلورات جيدة إذا توفرت الظروف المناسـبة لإنمائها، فقد أمكن الحصول على بلورات من الهـيمـوجلوبين منذ سنة ١٨٣٠ وأول بلورات تم الحـصول عليـها لإنزيم كـانت بواسطة العـالم James H. Sumner سنة ١٩٢٦ حـيث حـصل على بلورات للـيـوريز Urease وفى سنة ١٩٣٠ تمكـن العـالم Jokn H. Northrop من الحصـول على بلورات من البيبـسين والتريبسين والكيـموتربسين Pespin, Tyrpsin, Chemotrypsin ومع أن بعض العلماء الأوائل المشتغلين بالتـركيب البلورى استطاعوا الحصول على تسجيل حيـود من مثل هذه المركبات، إلا أن الظروف العملية أتاحت فقط الحـصول على انعكاسات ضعـيفة، وقد كـان يعتقد أن تركـيب البروتينات التى درست مثل الهيموجلوبين معقدة لدرجة يصعب معها تعيين تركيبها باستخدام الأشعة السينية، ولكن فى عام ١٩٣٠ وجد D. C. Hodgkin, J. D. Bernal أن بلورات من البروتين يمكن أن تعطى أشكال حيود جـديدة وذلك فى حالة إذا كانت البلورات أثناء إجراء التجربة تكون معلقة فى مـحلولها الأم، وذلك أفضل من أن ترفع منها وتترك لتجف، مع أن هؤلاء العلماء أوضحوا أن بلورات البـبسين عندما تعلق بهذه الطريقة تعطى أشكالا للحـيود واضـحة إلا أنه قـد مـرت سنوات طويلة قبل أن يصـبح من الممكن تعيين تركيب البروتينات مع دراسة حيود الأشعة السينية من بلوراتها.

٨-٥-١ الاستبدال المتشاكل للجزيئات الكبيرة:

Isomorphous Replacement of Macromolecules

تعيين التركيب البلورى للجزيئات الكبيرة يتم بطريقة مختلفة من تلك المستخدمة فى حالة الجـزيئات الصغـيرة، والطريقة المتـبعة فى حـالة الجزيئات الكبـيرة يتم فيـها استخدام طريقة الاسـتبدال المتشاكل (Isomorphous Replacement) لذرات خفيفة

(مثل جزيئات المذيبات) بذرات ثقيلة (عناصر لها عدد ذرى كبير). والجزيئات الكبيرة تحتوى على عدد كبير من الذرات، كذلك فإن عدد الانعكاسات الصادرة منها تكون أكثر كثيراً من تلك الصادرة من الجزيئات صغيرة.

وعلى الرغم من ذلك فإن الطرق الإحصائية (الطرق المباشرة) التى تستخدم فى حالة الجزيئات الصغيرة لا يمكن بصفة عامة استخدامها فى حالة الجزيئات الكبيرة لأن القياسات التى نحصل عليها لشدة الانعكاسات لا تصل لحدود التفريق بين الذرات (atomic resolution) بالإضافة إلى ذلك فإنه يصعب التغلب على مشكلة الأطوال بطريقة باترسون، حيث إن خريطة المتجهات فى حالة الجزيئات الكبيرة تحتوى على قمم كثيرة (N^2) حيث N هو عدد الذرات.

معظم الجزيئات البيولوجية تم تعيين تركيبها باستخدام طريقة الاستبدال المتشاكل البروتينات والأحماض النووية تتبلور بكميات كبيرة من الماء (٣٠-٩٠٪) فى الوحدة البنائية وبذلك توجد قنوات مائية فى البلورات، وهذه القنوات تعمل كطرق يمكن أن يمر خلالها محاليل من مركبات تحتوى على ذرات ثقيلة يمكن أن تنتشر وتتفاعل مع السلاسل الجانبية على سطح البروتين وإذا اتصلت الذرات الثقيلة بالجزيئات الكبيرة فى أماكن محددة تكون ثابتة هى نفسها من وحدة بنائية لأخرى فإن التغيير فى شدة الانعكاسات نتيجة إضافة هذه الذرات الثقيلة سيظهر فى شكل الحيود. وعلى هذا فإن طريقة الاستبدال المتشاكل يمكن أن تستخدم لاستنباط الأطوار للجزىء الأصلى.

إن التشاكل isomorphism بين تركيب الجزىء الكبير الأصلى والبلورات التى تتخللها الذرات الثقيلة هى أساس هذه الطريقة فى هذه الحالة يفترض أن ذرات المعدن الثقيل حلت محل مجموعة من الذرات الخفيفة مثل جزيئات بعض المذيبات ولكى تكون الطريقة مؤثرة فإنه يلزم تحضير عدة مشتقات تحتوى على ذرات ثقيلة مختلفة تلتحق بمواقع مختلفة فى البروتين.

وحيث إن قيمة المعامل التركيبى F_P تعتمد على أوضاع وقدرة كل ذرة فى الوحدة البنائية على التشتيت وإذا تغيرت إحدى الذرات أو أضيفت ذرة جديدة ولم تحدث تغييرا فى تركيب البلورة فإن قيمة جديدة لمعاملات التركيب F_{PH} نحصل عليها بعملية جمع المتجهات كالآتى:

$$F_{PH} = F_P + F_H \quad (8-78)$$

حيث تمثل P المركب الأصلى، H تمثل الذرة التى تم تغييرها (تغيير أو إضافة لذرة ثقيلة على سبيل المثال) PH هو المركب المتشاكل الآخر أى أنه المركب المحتوى على الذرة الثقيلة وكل معامل من معاملى التركيب له زاوية طور وقيمة عددية (سعة) والقيمة العددية لهما يمكن قياسها $|F_b|$ و $|F_{PH}|$ كما يمكن تحديد موقع الذرة الثقيلة من حساب دالة لباترسون تكون معاملاتها $\left|\,|F_{PH}| - |F_P|\,\right|^2$ وتحليل الخرائط الخاصة بها التى تمثل فى هذه الحالة متجهات بين الذرات الثقيلة يمكن منها حساب مواقع الذرات.

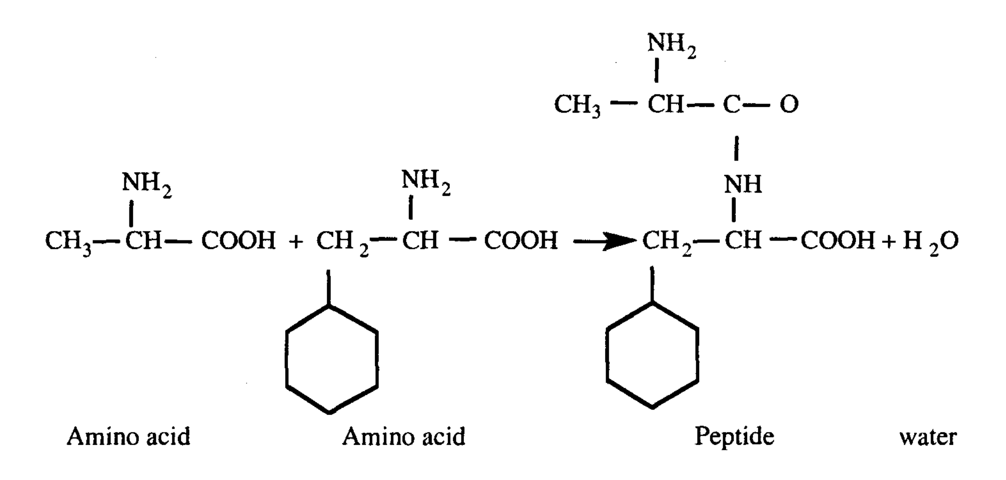
وبالتالى يمكن حساب F_H بكمياتها العددية وأطوارها ويمكن كتابة المعادلة (8-78) كالآتى:

$$F_{PH} - F_P = F_H \qquad (8\text{–}79)$$

وحيث إن كلا من F_H ، $|F_P|$ ، $|F_{PH}|$ أصبحت كميات معروفة فإنه يمكن البدء فى استنباط زاوية الطور $\alpha\,(hk\ell)$ للجزىء الأصلى (native) وإذا كان يوجد مشتق واحد يحتوى على ذرة ثقيلة فإنه سيحدث التباس فى تعيين قيمة $\alpha\,(hk\ell)$ ؛ ولذلك يلزم وجود مشتقين على الأقل يحتويان على ذرات ثقيلة حتى يمكن تعيين $\alpha\,(hk\ell)$ خاصة فى حالة الجزيئات الحيوية التى تتبلور فى مجموعات فراغية لا تحتوى على مراكز تماثل.

٨-٥-٢ تعيين تركيب البروتينات

البروتينات هى أهم مكونات الكائنات الحية؛ فألياف العضلات والجلد والأعصاب والدم مكونها الرئيسى هو البروتينات، كما أن بعض الهرمونات والإنزيمات هى بروتينات. والبروتينات هى بوليمرات من الأحماض الأمينية متصلة بواسطة روابط ببتيدية. وعلى سبيل المثال:



وأفراد هذه المجـموعة من الجزيئـات تسمى أيضا بيـبتيدات أو بوليـبيتـيدات والبروتينات تُعـرَّف أيضا بأنها بيبـتيدات طبيـعية تحتوى علـى أكثر من 50 وحدة من الأحماض الأمينية، ويصل الوزن الجزيئى للبروتينات إلى بضعة آلاف أو أكثر.

تستخـدم طريقة الاستبـدال المتشاكل فى تعيين التـركـيب للبروتينات وتتلخص الطريقة فى الخطوات الآتية:

١- تقاس أبعاد الوحدة البنائية وشدة الانعكاسات لبلورة البروتين الأصلى.

٢- تحضر مشتقات من البروتين تحـتوى على ذرات ثقيلة فى مواضع مختلفة فى الوحدة البنائية ثـم تقاس شدة الانعكاسات لكل مشـتق يحتوى على ذرة ثقيلة.

٣- تُعيَّن مواضع الذرات الثقيلة من خرائط باترسون للفروق.

٤- تُحسَّـن نتائج تعـيين مواضع الذرات الثـقيلة باسـتخـدام خرائط فـورير للفروق.

٥- تُعيَّن أطوار الانعكاسات للبروتين الأصلى (البلورة الأم).

٨-٥-٣ تركيب الأحماض النووية: structure of nucleic acid

دُرس شكل الحـيـود المتوقع مـن التركـيب الحلزونى نظـريا بواسطة كل من: William Cochran, Francis h.c.crick and Vladimir vand وذلك باسـتـخـدام

نموذج الحلزون α وهذه الدراسة وضعت الأساس لتفسير شكل الحيود للبروتينات كما أدت على غير المتوقع إلى تفهم تركيب الحمض النووى الذى انتهى بتعيين التركيب الفراغى للحمض DNA (Deoxyribonucleic Acid) بواسطة James d.watson and Frances h.c. Crick من فيلم فوتوغرافى أخذ بواسطة Rosalind Franklin.

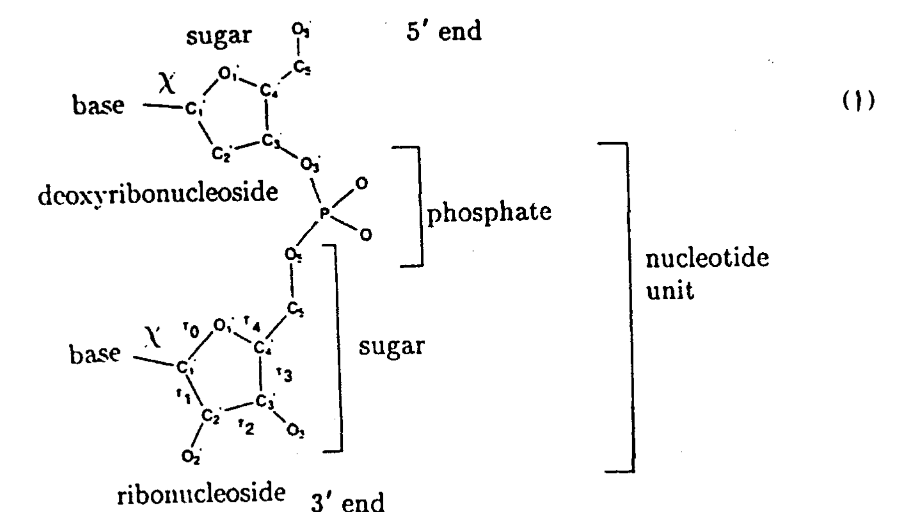
النيوكليوتيدات والأحماض النووية الموجودة طبيعيا تتكون من ثلاث وحدات: شكل (٨-٧).

١- سكر يسمى D-ribose β فى المركب فى المركب RNA ويسمى β-d-z-deoxyribose فى المركب DNA وهذا السكر فى حاله حلقية خماسية.

٢- قاعدة حلقية من النوع جوانين (guanine) وأدينين (adenine) سيتوين (cytosine) يوراسيل (uracil) فى حالة RNA أو ثايمين (thymine) فى حالة DNA حيث تحل القاعدة عند ذرة الكلورين محل السكر.

٣- مجموعة فوسفات:

وفى النيوكليوتيدات (nucleotides) والنيوكلوسيدات (nucleosides) تأخذ القاعدة وضعين حول رابطة الجلايلوزيل تسميان anti ، syn.



شكل (٨-٧)

أ- وحدة نيوكلوتيد فى DNA

(ب)

CH_3 H N CH_2 H N H C N C N CH HC N C N CH O CH_2 OH H_2C CH CH OH CH O CH_2 HO CH_2 CH CH OH

(جـ)

anti conformation (stereoview)

(د)

syn conformation (stereoview)

تابع شكل (٨-٧)

ب- المعادلات الكيميائية للمركبين ديوكسى أدينوزين (إلـى اليســار) والكيلاتيد ديوكسى أدينوزين.

جـ- وضعان للقاعدة متعاكسان.

د - وضعان للقاعدة متوافقان.

٨-٦ تحديد أماكن ذرات الأيدروجين: Location of hydrogen atoms

تعيين أماكن ذرات الأيدروجين فى خرائط الكثافة الإلكترونية لا يتم بدقة حيث إن القمم الخاصة بها لا تبدو منفصلة عن الذرات المجاورة لها؛ لذا فإن خرائط الكثافة الإلكترونية تحسب باستخدام متسلسلات فوربير التى تكون معاملاتها ΔF بدلا من F_0 حيث ΔF هى الفرق بين معامل التركيب المقاس عمليا وذلك المحسوب من إحداثيات الذرات باستثناء ذرات الأيدروجين.

$$\Delta F = F_0 - F_c \qquad (8\text{–}80)$$

وهى فى هذه الحالة تسمى متسلسلة الفروق لفوربير Difference Fourier .

$$\rho_0 - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell \Delta F\, e^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} \qquad (8\text{–}81)$$

وهذه الدالة تمثل الفرق بين الكثافة الإلكترونية الحقيقية وتلك المفترض أنها خاصة بالشكل الذرى الذى تم حساب قيم F_c منه ولذلك فإن ذرات الأيدروجين التى لم تدخل فى حسابات F_c سيظهر فى خريطة ΔF، ويجب ملاحظة أنه قبل محاولة تعيين مواقع الأيدروجين بهذه الطريقة مراعاة أن كلا من المتغيرات الخاصة بمواقع وذبذبة الذرات (غير ذرات الأيدروجين) التى تدخل فى حساب F_c أن تكون قد مرت بمرحلة التدقيق، وأبعد من ذلك فإنه يلزم أن تكون نتائج قياس شدة الانعكاسات دقيقة حتى يمكن تعيين مواقع ذرات الأيدروجين تعيينا صحيحا.

٨-٧ الشكل الهندسى للجزيئات: Moleculen Conformation

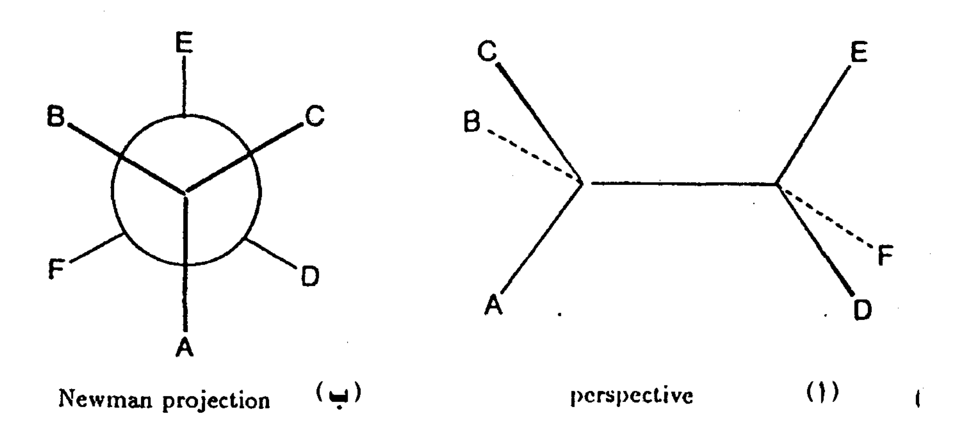
نتائج تعيين التركيب البلورى والجزيئى للمواد بالأشعة السينية هى تعيين أبعاد الروابط وزوايا التكافؤ كذلك زوايا اللف وهذه المعلومات تصف تركيب الجزىء فى الأبعاد الثلاث وتعبير conformation يعنى الشكل الهندسى الفراغى للجزىء، وهو يختلف عن كلمة Configuration التى تعنى الوضع النسبى للذرات فى الجزىء، فالشكل الهندسى للجزىء يتغير إذا ما حدث لف أو التواء حول رابطة أحادية مثلا ولكن فى هذه الحالة لا يتغير الوضع النسبى للذرات.

والجزىء الذى يحتوى على روابط أحادية عديدة يمكن أن يتغير شكله الهندسى بعملية دوران حـول هذه الروابط، ومثل عمليات الدوران هذه يتـكرر حدوثها فى الحالة السـائلة أو الغازية حـيث تكون القوى بين الجزيئـات (التى تجعل الجـزيئات فى البلورات صلبة) غيـر موجودة وعمليات الدوران حول الروابط هذه عـملية واضحة فى الأشكال المختلفة لنفس الجزيئات فى التركيبات البلورية المختلفة.

والشكل الثـابت نسبـيـا للجزىء يكون هو الذى تكـون طاقة الوضع له نهـاية صغرى.

٨-٧-١ زوايا اللى : Torsion Angles

مفـهوم زوايا اللى أو زوايا الانحناء أُدخِل لوصف العلاقـات بين الزوايا حول الروابط الأحادية وكـذلك لوصف هندسيـة الحَلقة الكيـماوية، فـإذا نظر أى شخص مباشرة خـلال رابطة بين ذرتين فإنهما يقعـان فوق بعضهما البـعض كما فى الشكل (٨-٨) وتمثيل هذا بالرسم معروف للعاملين فى مجـال الكيمياء العضـوية بما يعرف بمسقط نيومان Newman Projection حيث تظهر فى هذا المسقط الذرات القريبة من المشـاهد ممثلة بأقطار تبعـد عن بعضـها البـعض بزوايا 120° والذرات البعـيدة عن المشـاهد تمثل بدائرة لها امـتدادات لأقطارها تبـعد عن بـعضهـا البـعض مسـافات متساوية، والروابط للذرات القريبة ترسم بحـيث تخترق الدائرة وبهذا يوضح مسقط



شكل (٨-٨)

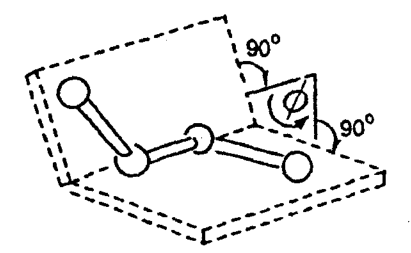
أ- رسم منظورى ب- مسقط نيومان

نيومان التفرقة بين الذرات القريبة والبعيدة ونتائج حيود الأشعة السينية يمكن تعطينا قيما دقيقة للزوايا بين هذه الأقطار والطريقة الرياضية لتوصيف الشكل الهندسى Conformation يكون بحساب زوايا اللى حول كل رابطة حيث تقيس زوايا اللى الالتواء الذى يحدث لروابط الذرات المستبدلة Substituted التى تكون مرتبطة بذرة عند طرفيها.

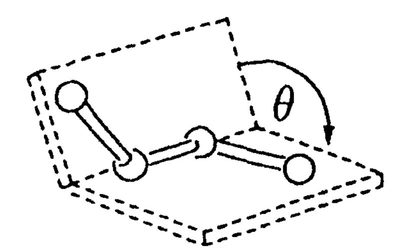
زاوية اللى الموجبة هى الزاوية التى تكون فى اتجاه عقارب الساعة والزاوية السالبة هى التى تكون فى عكس عقارب الساعة.

٨-٧-٢ الزوايا التنسطحية: Dihedral angles

إذا أردنا معرفة وضع أو ميل جزيئين أو أكثر بالنسبة لبعضهما البعض فإن الطريقة هى حساب الزاوية بين سطحين يمكن تحديدهما بواسطة بعض الذرات التى تمر بهما. وتعرَّف الزاوية التنسطحية بين سطحين على أنها الزاوية بين العمودين على هاتين السطحين (شكل ٨-٩).



الزاوية التنسطحية
(b) dihedral angle = 180° - torsion angle



(a) (torsion angle) زاوية اللى

شكل (٨-٩) زوايا اللى

٨-٨ تعيين الشكل الهندسى للجزيئات نظريا : Conformational analysis

لا شك أن معرفة الشكل الهندسى للجزيئات له أهمية كبيرة حيث إن تركيب الجزيئات غالبا ما يكون له تأثير على نشاطها خاصة الجزيئات الكبيرة فالمركبات العضوية (الطبيعى منها والمحضر معمليا) تعتبر المصدر الرئيسى للعقاقير الطبية medical agents وفى أحوال وجدت علاقة مباشرة بين نشاط المركبات العضوية وتركيبها، وإذا كانت ظاهرة حيود الأشعة السينية تستخدم للوصول لمعرفة التركيب الجزيئى داخل البلورة عمليا فإنه توجد طرق أخرى لمحاولة معرفة التركيب للجزىء فى حالته الحرة المفردة، وهذا ما يعرف بـ conformational analysis وهذه طريقة نظرية للتنبؤ بمعرفة التركيب الهندسى للجزىء عن طريق إيجاد ذلك التركيب الذى تكون طاقته نهاية صغرى حيث إن المواد فى الطبيعة تفضل ذلك التركيب الذى تكون طاقته أقل ما يمكن.

غالبا ما يستخدم بنجاح نموذج ميكانيكى classical mechanical model لحساب الشكل الهندسى للجزىء وتبعا لهذا النموذج يكون الشكل المفضل هو نتيجة اختيار الوضع الذى يكون وسطا نتيجة محاولة الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية أن تبتعد عن بعضها البعض، وفى نفس الوقت محاولة زوايا التكافؤ أن تصل للقيمة المثلى. فكل زاوية تكافؤ يفترض أن تكون مرنة. وكل التفاعلات بين الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية تكون نتيجة الجهود التى تعتمد فقط على الأبعاد بين الذرات.

٨-٨-١ الميكانيكا الجزيئية Molecular Mechanics

الميكانيكا الجزيئية هى طريقة لحساب الشكل الهندسى المتزن وكذلك بعض الخواص للحالة السفلى (الدنيا) للجزيئات ground state باستخدام نموذج ميكانيكى كلاسيكى صِرْف purely classical mechanical فالجزىء يعامل على أنه مجموعة من الذرات مرتبطة مع بعضها بلوالب مرنة elastic springs كما أن الأبعاد بين الذرات وزوايا التكافؤ وكذلك زوايا اللف والأبعاد بين الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية تعطى قيما للاتزان الطبيعى، وكل إزاحة قيمتها من القيمة الطبيعية يصاحبها قوة معاكسة restoring force تتناسب مع الإزاحة نفسها. .

$$F = -k \Delta x \qquad (8-82)$$

وكذلك طاقة تتناسب مع مربعها..

$$E = k(\Delta x)^2/2 \qquad (8-83)$$

والميكانيكا الجزيئية هى بالتأكيد محاولة لتحديد قيم لكل قيم الاتزان الطبيعى وكذلك ثوابت القوى k حيث تعرف المجموعة الكاملة لهذه الثوابت بمجال القوى Force field ومعرفة هذه القيم يمكننا من حساب سطح طاقة الوضع لحركة الذرات داخل الجزيئات، والطاقة المحسوبة تفترض معنى طاقة التشوه steric energy على أنها طاقة الابتعاد عن شكل معين للجزىء بالنسبة للشكل الهندسى المتزن.

قيم المتغيرات التى تُعَرِّفْ مجال القوى يتم الحصول عليها تجريبيا (empirical) بمقارنة الشكل الهندسى العملى والنظرى، كما أن خواص أخرى يمكن معرفتها أو تحديدها، و غالبا ما تكون هى المحتوى الحرارى (حرارة التكوين) وكذلك تردد الذبذبة الحرارية.

وبصفة خاصة فإن مجال القوى الذى يمكن منه حساب كل من الشكل الهندسى والتردد يسمى المجال الثابت أو المتماسك consistent field والنقطة الأساسية تكون هى المقدرة على حساب خواص عدد كبير من الجزيئات المختلفة باستخدام أقل عدد ممكن من الثوابت التى يمكن تحويلها من جزىء إلى آخر.

الآن توجد برامج كثيرة على الحاسب الآلى لحساب الميكانيكا الجزيئية والطاقة الكلية E تحسب على أنها مجموعة مساهمات مختلفة هى:

$$E_{pot} = E_{bnd} + E_{ang} + E_{tor} + E_{VDW} + E_{elc} \qquad (8-84)$$

٨-٨-٢ تفاعلات الذرات المترابطة: Interaction of Bonded Atoms

تمثل القيمة E_{bnd} الطاقة اللازمة لشد أو ضغط الرابطة بين ذرتين، فالرابطة بين ذرتين يمكن اعتبارها مشابهة للزنبرك حيث تكون الطاقة اللازمة لشد الرابطة أو ضغطها ممثلة تقريبا بجهد هوك للزنبرك المثالى (Hookian potential).

$$E_{bnd} = \sum_{bnd} k_r (r - r_0)^2 \qquad (8-85)$$

حيث r_0 هو طول الاتزان للزنبرك ، k هى ثابت الشد للزنبرك ، r هى المسافة بين الذرتين .

أما E_{ang} فهى الطاقة اللازمة لثنى أو انحناء الرابطة من وضعها المتزن θ_0 وهذا النظام يمكن أيضا تشبيهه بنموذج الزنبرك، والطاقة أيضا يعبر عنها بجهد هوك Hookian potential بالنسبة للزاوية. .

$$E_{ang} = \sum_{ang} k_\theta \left(\theta-\theta_0\right)^2 \qquad (8-86)$$

حيث k_θ هى ثابت قوة الثنى، θ هى الزاوية بين الرابطتين.

٨-٨-٣ تفاعلات الذرات غير المترابطة: Non bond interaction

أ- تفاعلات ڤان درڤال : Van der Waals interaction

وهى التفاعلات المسئولة عن تسييل الغازات غير المستقطبة non- polar gases مثل الأكسجين والنتروجين وهى أيضا التى تحكم طاقة التفاعلات للذرات غير المرتبطة داخل الجزيئات. وهذه التفاعلات هى غالبا أهم المعاملات التى تحدد الشكل الهندسى العام للجزيئات، ومثل هذه التفاعلات هى من الأهمية القصوى فى تعيين التركيب ثلاثى الأبعاد لكثير من الجزيئات البيولوجية خاصة البروتينات.

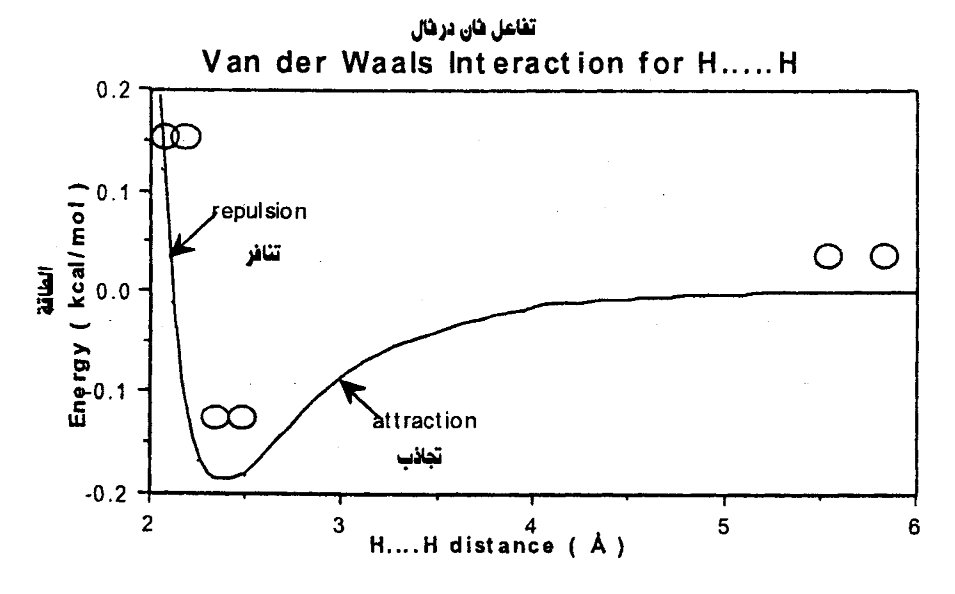
يوضح الشكل العلاقة بين طاقة ڤان درڤال والمسافة بين ذرتين من الأيدروجين فعندما تكون المسافة بين الذرتين كبيرة توجد قوى تجاذب وعندما تقترب الذرتان من بعضهما البعض تكون هناك قوى تنافر، ومع أنه توجد قوى تجاذب وتنافر فى نفس الوقت إلا أن قوى التنافر تكون هى الأهم فى تعيين شكل الجزىء ويعتبر نصف قطر ڤان درڤال Van derwaals radius هو مقياس لحجم الذرة والمسافة التى تعطى أقل قيمة للطاقة بين ذرتين هى مجموع أنصاف قطرى فان درفال، والنهاية الصغرى فى شكل (٨-١٠) تمثل هذه النقطة والتفاعل بين ذرتين بينهما مسافة أكبر من تلك المقابلة للطاقة السفلى يتحكم فيها قوى الجذب بين الذرات (أى أنها تكون نتيجة لقوى تجاذب بين الذرات) وعند مسافات أقل من مسافة النهاية الصغرى للطاقة تكون قوى التنافر هى السائدة .

معادلة طاقة ڤان درڤال هى :

$$E_{VdW} = \sum_{i\langle J} \left[\frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}} \right] \qquad (8-87)$$

حيث A، B هى ثوابت تعتمد على الذرتين، r_{ij} هى المسافة بالأنجستروم التى تفصل بينهما، وهذه المعادلة تسمى أيضا معادلة جهد ليناردجونز.

وحيث إنه بالتعـريف تكون الطاقة السفلى هى المفـضلة فإن $-A/r^6$ هو الجزء الخاص بالتجاذب، B/r^{12} هو الجزء الخاص بالتنافر.



شكل (٨-١٠)

تفاعلات فان درفال بين ذرتين من الايدروجين فى جزىء

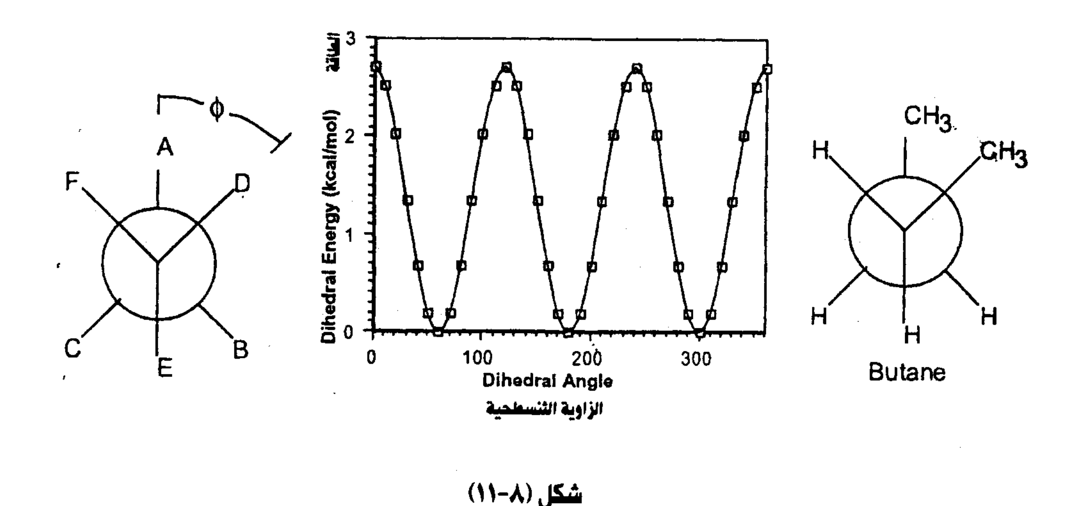
ب- تفاعل زوايا اللى: Torsional interaction

E_{tor} هى الطاقة اللازمة للى حول الرابطة، ومثل هذه الطـاقة لها أهمية فقط فى حالة الروابط الأحـادية لأن الروابط الثنائية والثلاثية تكون من الصـلابة بحيث لا تسمح بالدوران والطاقة لمثل هذه التفاعلات تعطى بالمعادلة:

$$E_{tor} = \frac{1}{2} k_{tor,1}(1-\cos\varphi) + \frac{1}{2} k_{tor,2}(1-\cos 2\varphi) + \frac{1}{2} k_{tor,3}(1-\cos 3\varphi) \quad (8-88)$$

الزاوية φ هى الـزاوية الشـسطحـيـة dihedral angle حـول الـرابطة. $k_{tor,1}$ ، $k_{tor,2}$ ، $k_{tor,3}$ هى ثوابت.

وبعض المؤلفين يعتبرون أن طاقة اللى ما هى إلا طاقة تنافر الروابط التى تربط مجموعة من الذرات حول رابطة مركزية شكل (٨-١١).



شكل (٨-١١)
تفاعلات زوايا اللى

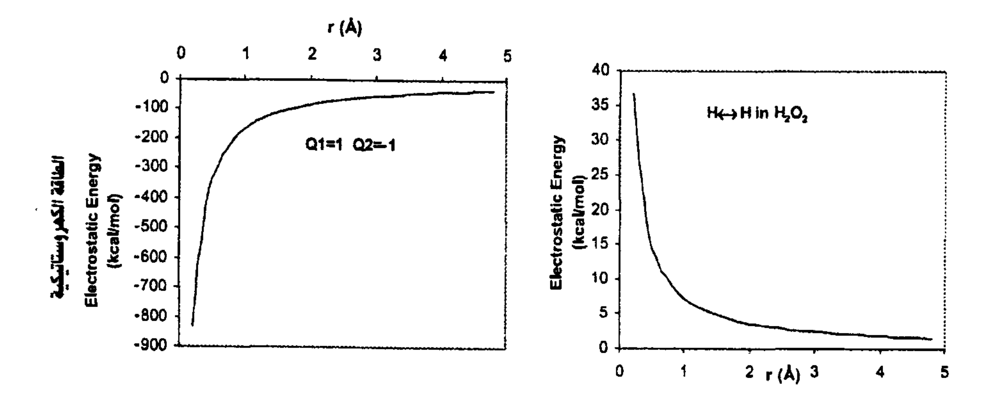
جـ- التفاعلات الكهروستاتيكية : Electrostatic Interaction

إذا كانت الروابط فى جزىء ما روابط قطبية فإن جزءا من الشحنات يبقى على الذرات ويمثل التفاعل بين الذرات بدالة جهود كولومبية Columbic potential

$$E_{qq,ij} = \frac{k\, Q_i\, Q_j}{4\pi\, \varepsilon\, r_{ij}} \qquad (8-89)$$

حيث Q_i ، Q_j هى شحنات جزيئية للذرات i ، j التى تبعد عن بعضها مسافة r_{ij}، ε هو ثابت العزل الجزيئى (عادة تكون قيمته تساوى 1.0) أما قيمه K فهى تساوى 2086.4 إذا كانت النتيـجة بوحدات kcal/ mob والشحنات المتشابهـة تزيد من كمية الطاقة، أما الشحنـات ذات الإشارات المختلفة فإنها تقلل من قيـمة الطاقة. ويوضح شكل (٨-١٢). جهود كولوم لوحدات من الشحنات المختلفة والمتماثلة.

كل التفاعلات السابقة تكوّن ما يسمى بمجال القوى Force field.



شكل (٨-١٢)

أ - قوى تجاذب كولوم بين شحنة موجبة وسالبة

ب-قوى تنافر كولوم بين ذرتى ايدروجين فى H_2O_2

✿ ✿ ✿ ✿ ✿

الفصل التاسع

التعبئة في البلورات

من الطبيعى أن يتساءل الدارس لعلم البلورات عن القوى التى تمسك بأجزاء البلورة من ذرات وجزيئات معا لكى تتخذ الأشكال التى مررنا بها. وقد تأكد أن القوى الكهروستاتيكية الجاذبة بين الشحنات الكهربية السالبة للإلكترونات والشحنات الموجبة للنوى هى المسئولة الأولى عن تماسك المواد الصلبة. أما القوى المغناطيسية فهى ذات أثر ضعيف فى تماسك البلورات كما أن قوى الجذب العام فتكاد تكون مهملة تماما.

وتتيح لنا معرفة توزيع الشحنات وسرعاتها داخل البلورة من أن تحسب طاقة ترابط البلورة؛ ولذلك من الواجب التعرف على المصطلحات المستخدمة فى تصنيف أنواع الطاقة، فهناك طاقة التبادل وقوى ڤان درڤال وطاقة الاستقرار الرنينى والروابط التساهمية.

ويراعى عند معالجة ربط الذرات معا فى بلورة من خلال التجاذب الكهروستاتيكى بين إلكترونات التكافؤ وقلوب الأيونات ما يلى:

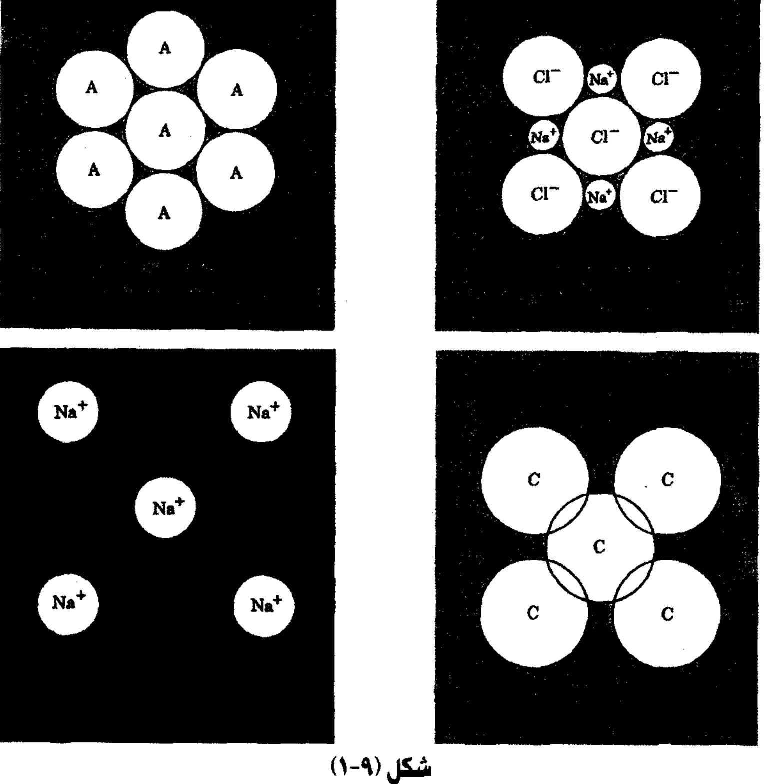
١- أن تكون قلوب الأيونات الموجبة بعيدة عن بعضها البعض حتى يكون التنافر الكولومى بين الشحنات المتشابهة أقل ما يمكن.

٢- أن تظل إلكترونات التكافؤ بعيدة عن بعضها البعض.

٣- أن تكون إلكترونات التكافؤ قريبة من الأيونات الموجبة حتى يكون التجاذب الكولومى بين الشحنات المختلفة أكبر ما يمكن.

٤- قد تؤدى النقاط الثلاث الأولى إلى خفض طاقة وضع المجموعة ولكنها لا يجب أن تتم بحيث تزيد طاقة حركة المجموعة بشكل كبير.

وعلينا عند مناقشة مسألة التماسك أن نقارن بين الطاقة الكلية للبلورة الصلبة، أى مجموع طاقتى الحركة والوضع، مع طاقة نفس عدد الذرات المتعادلة التى تفصلها عن بعضها البعض مسافات لا نهائية، بحيث



شكل (٩-١)

الانواع الرئيسية لقوى الترابط فى البلورات

أ - بلورات الارجون (قوى فان درفال) ب- كلوريد الصوديوم (روابط ايونية)

جـ- فلز الصوديوم (روابط فلزية) د - الالماس (روابط تساهمية)

لا تكون البلورة مستقرة إلا إذا كانت طاقتها الكلية أدنى من الطاقة الكلية للذرات أو الجزيئات الحرة. ويطلق على الفرق بين طاقة الذرات الحرة وطاقة البلورة مصطلح طاقة التماسك وقد وجد أن بلورات الغازات الخاملة ذات ترابط واهن للغاية، أما

بلورات الفلزات القلوية فتتمتع بقيم متـوسطة لطاقة التماسك والفلزات الانتقالية ذات ترابط قوى ومثلهـا فى ذلك المركبات الأيونية. ويمثل الشكل (٩-١) الأنواع الرئيسـية لقوى الترابط فى البلورات.

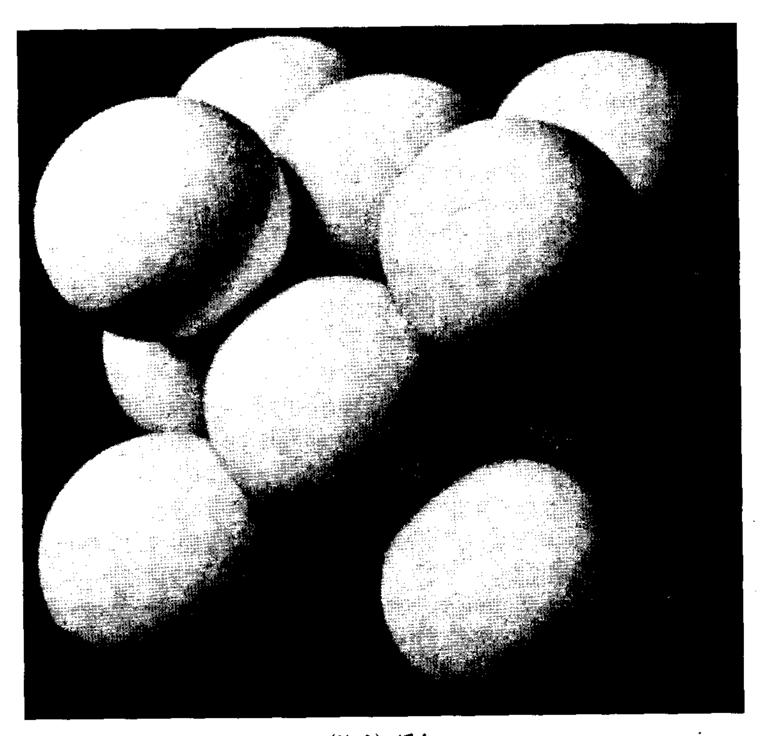
٩-١ بلورات الغازات الخاملة:

تعـتبر بلـورات الغازات الخامـلة من أبسط أنواع البلورات المعروفـة ويلخص الجـدول (٢-١) خواص تلـك البلورات عند درجـة حرارة الصـفـر المطلق. وهى بلورات شفافة وعـازلة وروابطها واهية، كما أن درجات انصهارها منخـفضة للغاية. وتتكون من ذرات ذات طاقات تأين مرتفعة جدا.

جدول (٩-١)
خواص بلورات الغازات الخاملة

	المسافة إلى اقرب جار	طاقة التماسك		درجة الانصهار	جهد التأين لذرة حرة	بارامترات جهد ليونارد-جونز	
	in Å	k J /mole	e V/atom	K	e V	ε, in 10^{16} erg	σ, in Å
He		سائل عند ضغط صفرى (liquid at zero pressure)			24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24	21.56	50	2.67
Ar	3.76	7.74	0.080	84	15.67	167	3.40
Kr	4.01	11.2	0.116	117	14.00	225	3.65
Xe	4.35	16.0	0.17	161	12.13	320	3.98

وذرات هذه الغازات لها قشرات إلكترونية خـارجية ممتلئة تماما، كما أن توزيع الشحنات الإلكتـرونية فى الذرات الحرة كروى التـماثل. وعند تكون بلورة من تلك الذرات فإن الأخيـرة تتراص بشكل متلاصق إلى أقـصى حد؛ ولذا تكون البلورات من النوع المكعبي متلاحم التراص (مكعـبى متمركز الأوجه FCC) (الشكل ٩-٢). على أن نظيـرى الهليوم H_e^3 ، H_e^4 لا يتـجمـدان مطلقا حين يكون الضـغط الواقع عليهما صـفرا حتى ولو انخفضت درجة الحرارة إلى قـرب الصفر المطلق. وهنا يبرز سؤال حول ما الذى يجعل بلورة الغاز الخامل تتماسك. اعتبر أن لدينا ذرتين من غاز خـامل تفصلهـما مـسافـة مقـدارها R، أكـبر من نصف قطر أى ذرة. ولما كـانت

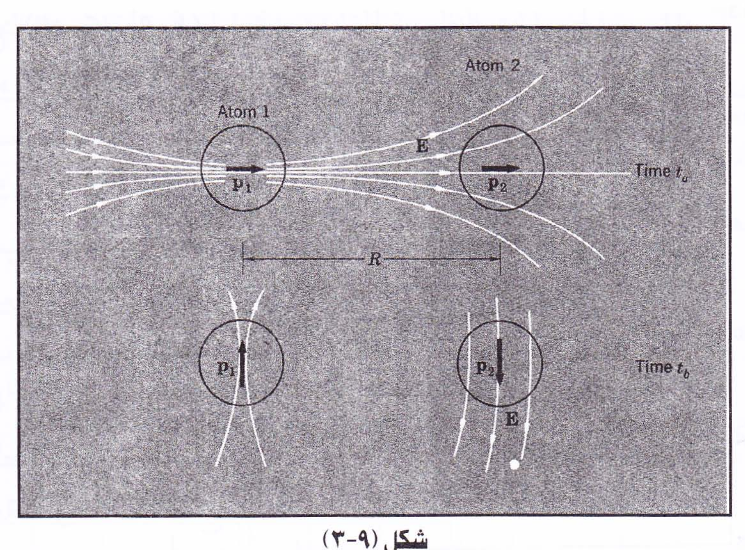


شكل (٩-٢)
التركيب البلورى للغازات الخاملة Ne ، Ar ، Kr ، Xe
وهو مكعبى متلاصق الرص FCC

الإلكترونات الخارجية فى حالة حركة دائبة حول النواة حتى فى أدنى الحالات الإلكترونية لذلك يكون هناك احتمال لوجود عزم ثنائى قطب كهربى نتيجة لهذه الحركة. فإذا كان عزم ثنائى القطب اللحظى هو P_1 فإنه ينشئ مجالا كهربائيا شدته $E=\frac{2P_1}{R^3}$ (انظر الشكل ٩-٣) عند مركز الذرة الثانية التى تبعد مسافة مقدارها R عن الذرة الأولى، وهذا المجال نفسه ينشئ عزم ثنائى القطب لحظيا هو $P_2=\alpha E=\frac{2\alpha P_1}{R^3}$ عند الذرة الثانية، و α هى الاستقطابية الإلكترونية (وهى عزم ثنائى القطب لوحدة شدة المجال الكهربائى).

وتكون طاقة التفاعل بين العزمين $\overrightarrow{P_1}$ ، $\overrightarrow{P_2}$ اللذين تفصلهما مسافة R هى:

$$U(R)=\frac{\overrightarrow{P_1}\cdot\overrightarrow{P_2}}{R^3}-\frac{\left(\overrightarrow{P_1}\cdot\overrightarrow{R}\right)\left(\overrightarrow{P_2}\cdot\overrightarrow{R}\right)}{R^5} \qquad (9-1)$$



شكل (٩-٣)

مصدر قوى ڤان درڤال. ثنائى القطب الأول له عزم مقداره P_1 ينشأ عنه مجال كهربائى E يؤثر على الذرة 2، فتكتسب عزما مقداره P_2. ويكون التفاعل بين الذرتين موجبا دائما ويزداد عند اقتراب الذرتين من بعضهما البعض

وحيث إن العزوم فى حالة تفاعل «ڤان درڤال» متوازية فإن طاقة وضع تلك العزوم هى:

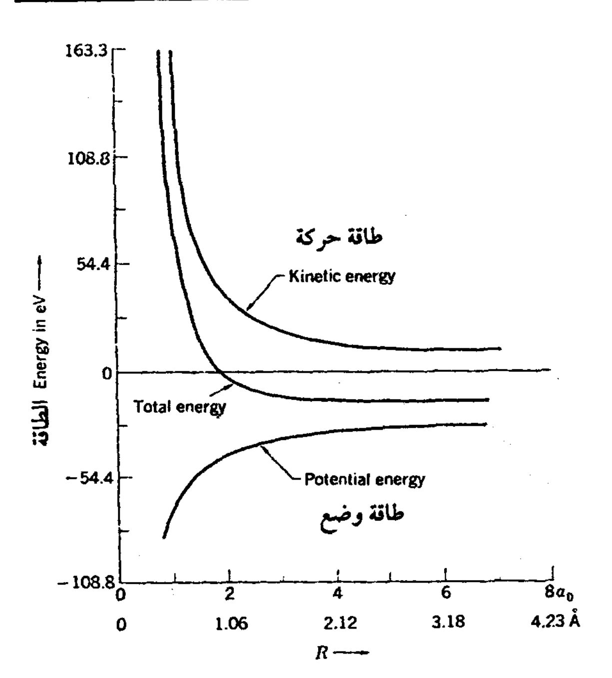
$$U(R) = -\frac{2P_1P_2}{R^3} = -\frac{4\alpha P_1^2}{R^6} \qquad (9-2)$$

$$= -\frac{C}{R^6}$$

حيث C مقدار ثابت. وتشير الإشارة السالبة إلى أن التفاعل بينهما من النوع التجاذبى ويسمى تفاعل «ڤان درڤال» أو تفاعل «لندن» أو تفاعل ثنائى قطب مع ثنائى قطب مستحث. وهذا هو التفاعل التجاذبى الأساسى فى بلورات الغازات الخاملة وبلورات العديد من المواد العضوية.

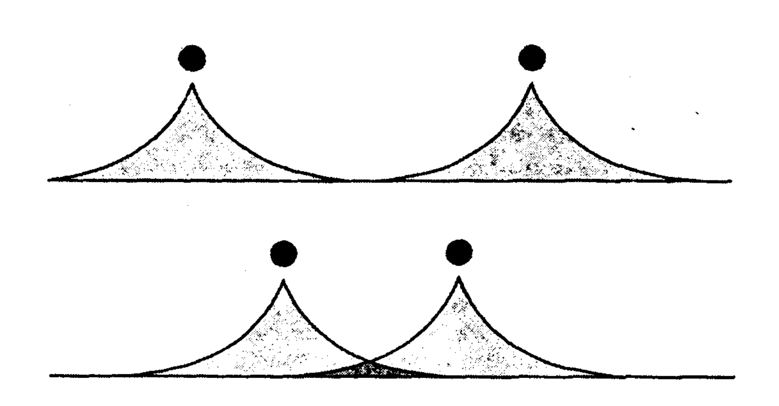
على أن هذا التفاعل يقابله تفاعل تنافرى. ولو تخيلنا أن التوزيع الإلكترونى لذرة ما قد أقحم داخل حيز كروى جامد، لأخذت طاقة الحركة الإلكترونية فى

الارتفـــاع (الشــكل ٩-٤). وتعمل هذه الزيادة كقوة تنافر تقاوم الانضغـاط. وإلى جانب هذا فهنـاك سبب آخر للتـنافر وهو تـراكب الـتـــوزيـعين الإلكتـرونيين للذرتين. وكلمـا زاد تقـارب الذرتين، تراكـبت شحنتـاهما تدريجـيا مما يؤدى إلى تغير الطاقة الكهروستاتيكية للمجـموعة. وعندمـا تصبح المسافة الفاصلة بينهما ضئيلة بما فـيــه الكفـايـة فـإن طـاقـة التـراكب تصبح تـنافرية تمامـا (الشكل ٩-٥).



شكل (٩-٤)

طاقة الحركة وطاقة الوضع والطاقة الكلية لذرة هيدروجين داخل حيز كروى جامد نصف قطره R. تزداد الطاقة الكلية كلما قل نصف قطر الحيز



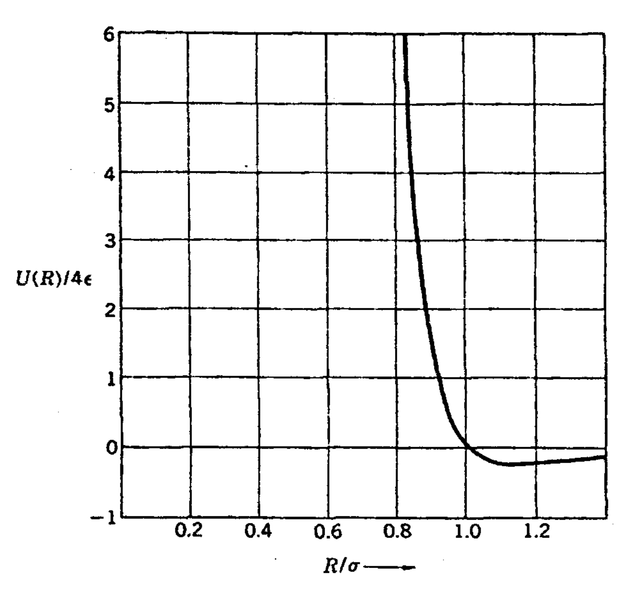
شكل (٩-٥)

يتراكب توزيع الشحنة لكل من الذرتين عند اقترابهما من بعضهما البعض. وتشير الدوائر المصمتة إلى النوى

وتشـير الحـسابات النظـرية للغازات الخـاملة إلى أن جـهد التنافـر قد يأخـذ الصورة؛ $\frac{B}{R^{12}}$ ، حـيث B مقـدار ثابت موجب، وعلى ذلك، فـإن طاقة الوضع الكلية لذرتين تفصلهما مسافة R تصبح..

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^{6}} \qquad (9-3)$$

ويطلق على هذا المقدار -أحـيانا- جهـد «لينارد- چونز» ويمثل بيانيا كـما فى شكل (٩-٦).



شكل (٩-٦)
تمثيل بيانى لجهدلينارد- چونز (المعادلة 9-3) والذى يصف التفاعل بين ذرتى غاز خامل

٩-٢ البلورات الأيونية:

تتكون البلورات الأيونية من أيونات سالبة وأخرى موجبة. ويتم ترتيب الأيونات بحيـث يكون تجاذب الأيونات مـختلفـة الشحنة أقـوى من تنافر الأيونات مـتشـابهة الشحـنة. والرابطة الأيونية هى مـا ينشأ عن التـفاعل الكهـروستـاتيكى بين الأيونات مـختلفـة الشـحنة، ومن أشهـر أمـثلة هذه البلورات: كلوريد الصـوديوم وكلوريد السيزيوم اللذان جاء ذكرهما من قبل.

ويمكننا -على وجه العموم- اعتبار كل الأيونات داخل بلورة مكعبية بسيطة بأنها ذات قشرات إلكترونية مغلقة (مكتملة) كما فى ذرات الغازات الخاملة. وعلى ذلك تكون الذرات المتعادلة فى حالة فلوريد الليثيوم LiF -مثلا- ذات هيئة إلكترونية على النحو التالى:

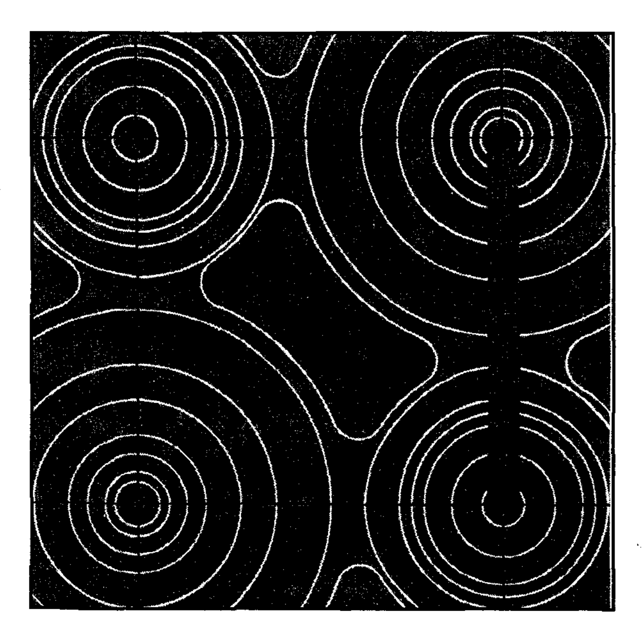
$$F : 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$$

$$Li : 1s^2\ 2s$$

أما الأيونان وحيدا الشحنة فيكونان كما يلى:

$F^- : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ ,\ L_i^+ : 1s^2$ وهما فى هذه الحالة شبيهان بذرتى الهليوم والنيون على الترتيب.

علينا -إذن- أن نتوقع توزيعا كروى التماثل للشحنة حول كل أيون فى بلورة أيونية، وقد يكون هناك بعض التشوه فى منطقة تماس الذرات المتجاورة، كما تأكد من دراسات الأشعة السينية للتوزيع الإلكترونى (الشكل ٩-٧).



شكل (٩-٧)
توزيع كثافة الإلكترونات فى المستوى القاعدى لبلورة كلوريد الصوديوم

٩-٢-١ طاقة الشبيكة فى البلورات الأيونية:

من المعروف أن قوى التجاذب بين أيونين مختلفى الشحنة ($\pm q$) هى $-q/r^2$ ، أما إذا كان الأيونان متفقين فى الشحنة فـالقوى بينهما تنافرية وهى $+q/r^2$ ، إذا كانت المسافة بينهما هى r. وعندما تنتظم الأيونات فى تركـيب بلورى ما، فإن ذلك يكون عندما يتوازن أقوى تجاذب مع قوى التنافر التى تتـجلى عند مسافات صغيرة بين قلبى الأيونين. أما إسهام قوى «ڤان درڤال» فى طاقة التماسك داخل البلورة الأيونية فيكون ضئـيلا ولا يتـجاوز من 1 إلى 2 فى المائة. أما الإسـهام الرئيسى فى طاقـة الترابط للبلورات فيكون كهروستاتيكيا وتسمى الطاقة عندئذ «طاقة ماديلونج».

هب أن لدينا أيونين ونرمز لهما بالرمزين i و j ، وأن طاقة التفاعل بينهما هى U_{ij}. وتكون مجموع الطاقات U_i التى يشترك فيها الأيون (i) هى:

$$U_i = \sum_j{}' U_{ij} \qquad (9-4)$$

حيث يضم المجموع Σ كل الأيونات فيما عدا الحالة $i = j$ وإذا افترضنا أن U_{ij} هى مجموع جهد تنافرى لمجال مركزى على الصورة $\lambda \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$ ، حيث ρ ، λ بارامترات تجريبية مضافا إليه جهد كولومى هو $\pm q^2/r$ ، أى أن:

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-r_{ij}/\rho\right) \pm q^2/r \qquad (9-5)$$

حيث تؤخذ الإشارة الموجـبة (+) فى حالة الشحنات المتشابهـة والإشارة السالبة (-) للشحنات المختلفة. ويصف الحد التنافرى حقيقة أن القشرات الإلكترونية تتصرف كمـا لو كانت كيـانات صلبة متـماسكة، وأن كل أيون يقـاوم التوزيعات الإلكتـرونية للأيونات المجاورة. وتعتبر الشدة λ والمدى ρ من الثوابت التى يتم تعيينها من ثوابت الشبيكة وقيم الانضغاطية. ويلاحظ أننا قد استخدمنا الصـيغة الأسية للتنافر بدلا من صيغة R^{-12} التى استخدمت من قبل فى حالة الغازات الخاملة. وذلك لسهولة التعبير بها عن التنافر.

وسنتناول بلورة كلوريد الصوديوم كـمثال، وإذا تغاضـينا عن تأثيرات السطح فإن الطاقة الكلية للشبيكة U_{tot} لبلورة مكونة من N جزيء أو 2N أيون، فإن:

$$U_{tot} = N U_i \qquad (9-6)$$

حيث U_i هى الكمية المعرَّفة فى المعادلة (9-4) وقد استخدمنا N بدلا من 2N لأننا لابد وأن نعد كل زوج من التفاعـلات مرة واحدة (أو كل رابطة مرة واحدة). أما الطاقة الكلية فى (9-6) فهى الطاقة اللازمة لتفتيت البلورة إلى أيونات منفردة يبعد بعضها عن البعض مسافات لا نهائية.

ومن المناسب هنا أن نُعرِّف كمـيات جديدة هى p_{ij} بحيث $r_{ij} = p_{ij} R$، حيث R هى المسافة بين أقرب الجيران فى البلورة وعلى هذا:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-R/\rho} - q^2/R & \text{لأقرب الجيران} \\ \pm \dfrac{1}{p_{ij}} q^2/R & \text{لباقى الجيران} \end{cases} \qquad (9-7)$$

ومن ثم..

$$U_{tot} = N U_i = N\left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha}{R} q^2\right) \qquad (9-8)$$

حيث z هو عدد أقرب الجيران من أى أيون، أما..

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \equiv \text{ثابت ماديلونج} \qquad (9-9)$$

. ولابد أن يشمل المجموع إسهـام أقرب الجيران وهو العدد z. أما الرمز (±) فسيأتى ذكره بعد قليل. وتعتبر قيمة ثابت ماديلونج على جانب كبير من الأهمية فى نظرية البلورات الأيونية.

وعند حدوث اتزان فإن المسافة بين الذرات يمكن تحديدها من الشرط الآتى:

$$\frac{d\,U_{tot}}{d\,R} = 0$$ بحيث

أو

$$N\frac{d\,U_i}{d\,R} = -\frac{Nz\lambda}{\rho}e^{-R/\rho} + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0 \qquad (9\text{–}10)$$

$$R_0^2\, e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho\,\alpha\, q^2}{z\,\lambda} \qquad (9\text{–}11)$$

والمعادلة الأخيرة هى التى تعطى مسافة الاتزان R_0 عندما تكون الثوابت ρ ، λ لقوى التنافر معروفة. يلاحظ أن المعادلات السابقة قد تم اشتقاقها على وحدات CGS، أما إذا أردنا التحويل إلى وحدات SI فعلينا وضع $q^2/4\pi\varepsilon_0$ بدلا من q^2.

وفى بلورة مكونة من 2N أيون موزعة على مواقع محددة بمسافات الاتزان R_0، فإن الطاقة الكلية للشبيكة تصبح -طبقا للمعادلتين (8-9)، (9-11)- كما يلى:

$$U_{tot} = \frac{-N\alpha q^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \qquad (9\text{–}12)$$

ويعرف المقدار $\left(-\frac{N\alpha q^2}{R_0}\right)$ بطاقة ماديلونج، حيث تقترب قيمة ρ من $0.1\,R_0$ ؛ أى أن طاقة التماسك يحكمها إسهام ماديلونج. وكلما كانت قيمة ρ/R_0 صغيرة، كان تغير قوى التنافر حادا وكانت القوى ذات مدى قصير جدا.

وفيما يلى بعض القيم النموذجية لثابت ماديلونج لبعض البلورات الأيونية الشائعة. وقد حسبت على أساس أن الشحنات أحادية ومنسوبة إلى مسافة أقرب الجيران:

التركيب	α
كلوريد الصوديوم $Na\,C\ell$	1.7476
كلوريد السيزيوم $C_s\,C\ell$	1.7627
كبريتيد الزنك $Zn\,S$	1.6381

٩-٣ البلورات التساهمية

تعتبر الرابطة التساهمية هى الرابطة التقليدية بين زوج من الإلكترونات أو ما تسمى الرابطة متجانسة القطبية فى مجال الكيمياء وخاصة الكيمياء العضوية. وهى رابطة قوية: إذ تبلغ طاقة التماسك فى رابطة بين ذرتى كربون فى بلورة ألماس نحو 7.3 eV بالنسبة لذرتين متعادلتين ومنفصلتين. وتقارب هذه القيمة نظيرتها فى البلورات الأيونية على الرغم من أن الرابطة التساهمية تقوم بين الذرات المتعادلة ويكون لها خواص اتجاهية قوية. ويذكر أن الكربون والسليكون والجرمانيوم تتخذ تركيب الألماس، أى أن كل ذرة ترتبط مع أربعة من أقرب الجيران، بحيث تكون الزوايا المحددة للمجسم هى من نوع زوايا الشكل رباعى الأوجه، على الرغم من أن هذا الترتيب يؤدى إلى إشغال منخفض للحيز المتاح، فالكرات فى تركيب الألماس تملأ نحو 0.34 من الحيز، مقارنة بنحو 0.74 فى حالة التركيب متلاصق الرص. وتسمح الرابطة رباعية الأوجه بوجود أربعة جيران، فى حين يسمح التركيب متلاصق الرص بوجود اثنى عشر من أقرب الجيران.

تتكون الرابطة التساهمية -عادة- من إلكترونين، واحد من كل ذرة من الذرتين المشتركتين فى الرابطة. ويميل هذان الإلكترونان إلى احتلال مواقع فى المنطقة الواقعة بين الذرتين اللتين تصل الرابطة بينهما. ويكون لفا إلكترونى الرابطة متوازيين ومتضادين.

وهناك عدد كبير من البلورات التى يتراوح الترابط بين ذراتها بين الأيونى والتساهمى، ولذا كان من الأهمية تحديد مدى «أيونية» الرابطة وهذا ما يبينه الجدول (٩-٢)، حيث تصل نسبة الأيونية إلى نحو 96% فى فلوريد الروبيديوم Rb F و 18% فى كربيد السليكون Si C.

ويعتبر الترابط القائم فى جزىء الهيدروجين H_2 مثالا بسيطا على الرابطة التساهمية. ويكون الترابط أقوى ما يمكن عندما يكون اللفان الإلكترونيان متوازيين ومتضادين.

جدول (٩-٢)
نسبة الطبيعة الأيونية فى روابط
البلورات الثنائية

البلورة Crysta	الطبيعة الأيونية Fractional ionic character	البلورة Crysta	الطبيعة الأيونية Fractional ionic character
Si	0.00	CuCl	0.75
SiC	0.18	CuBr	0.74
Ge	0.00		
		AgCl	0.86
ZnO	0.62	AgBr	0.85
ZnS	0.62	Agl	0.77
ZnSe	0.63		
ZnTe	0.61	Mgo	0.84
		MgS	0.79
CdO	0.79	MgSe	0.79
CdS	0.69		
CdSe	0.70	LiF	0.92
CdTe	0.67	NaCl	0.94
		RbF	0.96
InP	0.44		
InAs	0.35		
InSb	0.32		
GaAs	0.32		
GaSb	0.26		

٩-٤ البلورات الفلزية:

تتميـز الفلزات -كما هو معروف- بارتفاع قـيم التوصيل الكهربائى بها نتـيجة لكبر عدد الإلكترونات القادرة على الحركة بحرية تحت تأثير المجال الكهربائى، حيث يتـراوح عددها بـين إلكترون واثنين لـكل ذرة. وهذه الإلكترونـات هى ما تعـرف بإلكترونـات التوصيل. والتـفاعل بين قلوب الأيونات وتلك الإلكتـرونات فى بعض الفلزات هو السبب الرئيسى للقيم المعروفة لطاقة الترابط.

ويمكن اعتبار بلورات الفلزات القلوية مكونة من صفوف متراصة من الشحنات الموجبة المغمورة فى «بحر» متجانس تقريبا من الشحنات السالبة. أما فى الفلزات الانتقالية فإن القشرات الإلكترونية الداخلية تسهم بترابط إضافى، حيث تتمتع تلك الفلزات وما يتلوها من فلزات فى الجدول الدورى للعناصر بقشرات إلكترونية كبيرة من النوع d ولها طاقة ترابط كبيرة. وقد يعزى ذلك جزئيا إلى الترابط التساهمى وقوى «ڤان درڤال» القائمة بين القلوب الأيونية. ومثال ذلك ما يحدث فى حالة الحديد والتنجستين حيث تسهم الإلكترونات الواقعة فى القشرة d بشكل كبير فى طاقة الترابط.

على أن طاقة الترابط فى بلورة فلز قلوى أقل بكثير من تلك التى لبلورة من الهاليدات القلوية. مثل كلوريد الصوديوم $Na\,C\ell$ لأن الرابطة التى ينشئها إلكترون توصيل شبه حر لا تكون قوية جدا. كما أن المسافات البينية فى الفلزات القلوية كبيرة نسبيا، وذلك يجعل طاقة حركة الإلكترونات أقل مما يؤدى بالتالى إلى ضعف الترابط.

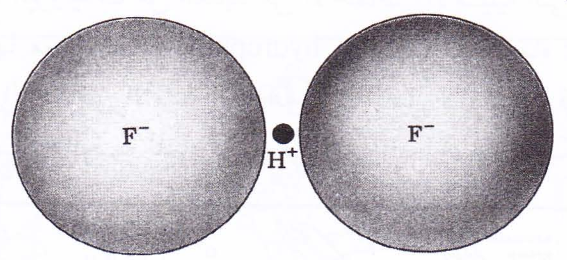
وتميل الفلزات -بوجه عام- إلى التبلور فى هياكل متلاصقة الرص نسبيا مثل النظام السداسى متلاصق الرص h c p، والمكعبى متمركز الأوجه f c c والمكعبى متمركز الجسم b c c وغيرها.

٩-٥ البلورات ذات الرابطة الهيدروجينية

تمتلك ذرة الهيدروجين المتعادلة إلكترونا واحدا؛ ولذلك تكون رابطة تساهمية مع ذرة واحد مثلها فقط وإن كان من المعروف أنه تحت ظروف معينة قد تنجذب ذرة هيدروجين بشدة نحو ذرتين بحيث تتناوب الاقتراب من كل منهما على حدة وتنشأ رابطة يطلق عليها رابطة هيدروجينية بين تلكما الذرتين. وتبلغ طاقة هذه الرابطة نحو 0.1e V.

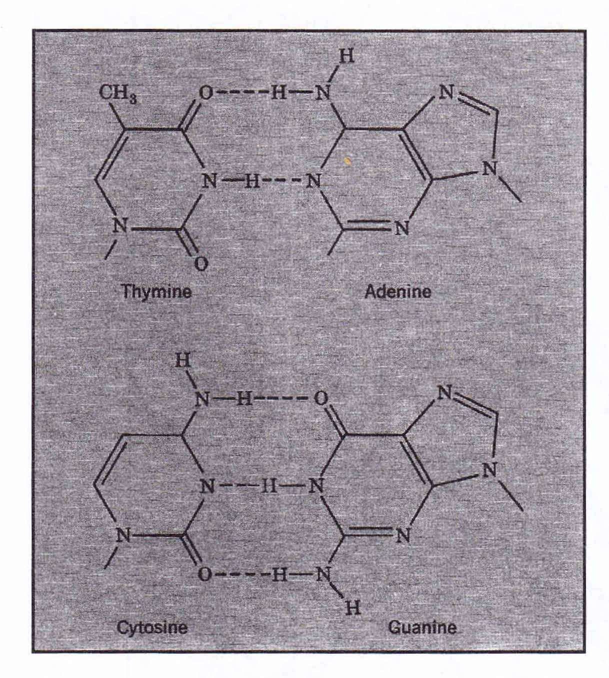
ويعتقد أن الرابطة الهيدروجينية ذات طابع أيونى لكونها تنشأ بين أكثر الذرات سالبة الشحنة مثل الفلور F والأكسجين O والنيتروجين N. وتقوم ذرة الهيدروجين -فى الحالة الأيونية القصوى للرابطة الهيدروجينية- بفقد إلكترونها لكى يلتحق بذرة أخرى فى الجزىء، ثم يقوم البروتون (أيون الهيدروجين) بتكوين الرابطة الهيدروجينية. ويتيح صغر حجم البروتون حيزا لذرتين فقط من أقرب الجيران؛

وذلك لأن الذرتين الملاصقتين للبروتون تكونان قريبتين جدا من بعضهما البعض بحيث لا يتسع الحيز لوجود ذرة ثالثة، أى أن الرابطة الهيدروجينية لا تصل إلا بين ذرتين فحسب (الشكل ٩-٨).



شكل (٩-٨)
أيون ثنائى فلوريد الهيدروجين

وتمثل الرابطة الهيدروجينية ركنا مهما من التفاعل بين جزيئات الماء H_2O، وتكون مسئولة -جنبا إلى جنب- مع التجاذب الكهروستاتيكى بين عزوم ثنائيات القطب- عن الخواص الفيزيائية المبهرة للماء والثلج. وهى مسئولة أيضا عن تبلمر فلوريد الهيدروجين وحامض الفورميك. وتلعب الرابطة - أيضا- دورا كبيرا فى حالة بعض البلورات الفروكهربية مثل فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين KH_2PO_4، وكذلك فى علم الوراثة الجزيئية حيث تتحكم جزئيا فى تزاوج خيطى جزىء DNA (انظر الشكل ٩-٩).

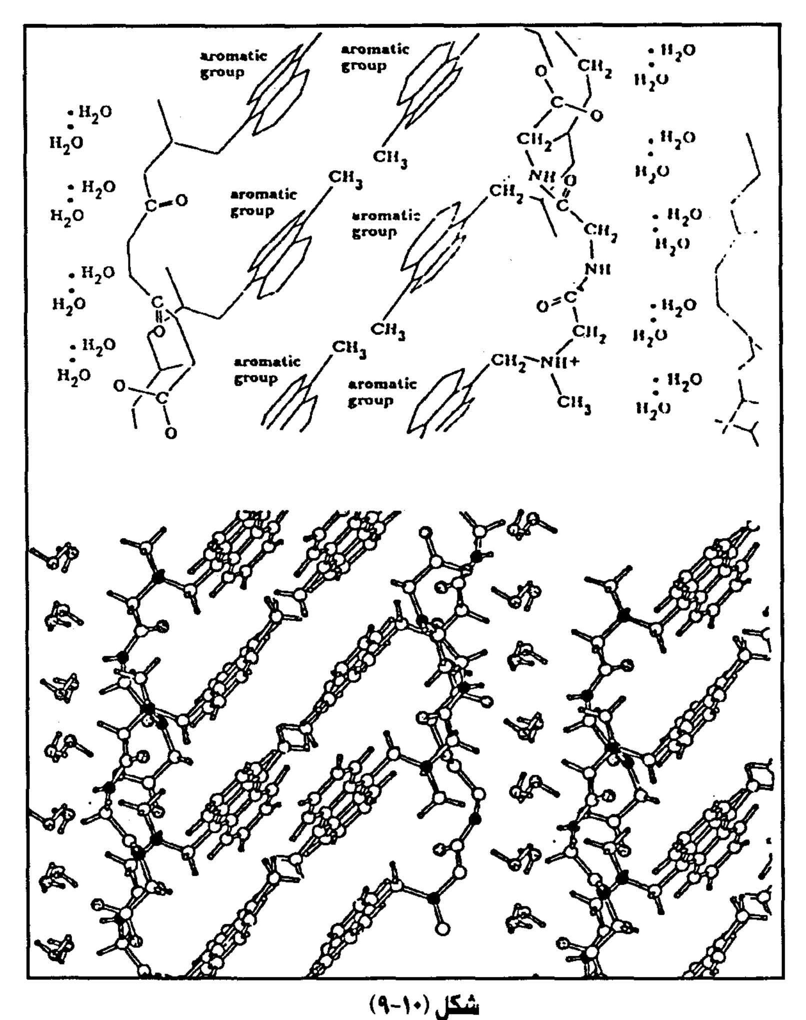


شكل (٩-٩)
الرابطة الهيدروجينية فى DNA

٩-٦ التعبئة فى البوليبيبتيدات والبروتينات:

Packing in Polypeptides and Proteins

تتكون البروتينات من العديد من الأحماض الأمـينية التى تحتوى على سلاسل جانبية بعضـها محب للماء hydrophilic وبعضهـا كاره للماء hydrophobic والمبدأ الأساسى أن الأحماض الأمينية الكارهة للمـاء تميل لأن تستقر فى قلب البروتين بينما السلاسل الجـانبية المحـبة للماء تكون فى الأطراف الخـارجية شكل (٩-١٠) وقـابلية

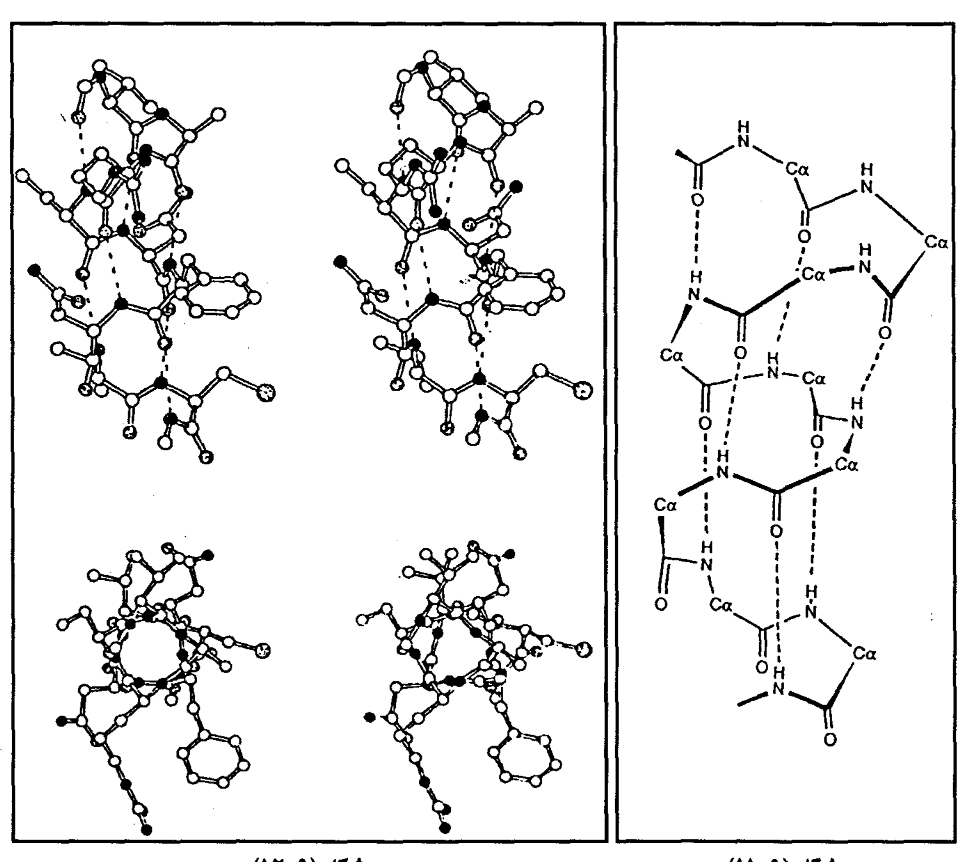


شكل (٩-١٠)

ا- يوضح عملية التعبئة لجزيئات من البوليبيبتيدات وكيفية عزل الأجزاء المحبة للماء والكارهة للماء فى أماكن مختلفة.

ب- يوضح التركيب البلورى ووجود جزيئين من الماء لكل جزىء من البوليبيبتيد.

الانجذاب للمـاء للوحدات الكربونيـة والأمينية فى العـمود الفـقرى للبروتين تتـعادل بواسطة روابط هيدروجـينية كمـا هو الحال فى الحلزون α (أشكال ٩-١١، ٩-١٢، ٩-١٣).



شكل (٩-١١)
شكل اللولب α يوضح أهمية الروابط الهيدروجينية

شكل (٩-١٢)
لقطات توضح الشكل الفراغى للولب α أخذت عمودية على المحور اللولبى

تأثير عملية التعبئة فى البلورات على الشكل الهندسى للجزيئات له أهمية لأنه يجـيب على السـؤال: هل شكل الجـزىء فى البلورة هو نفـسـه (كـشكل له طاقـة منخفـضة وليس بالضرورة الشكل ذا الطاقـة الدنيا) الموجود فى المحـاليل أو الغازات فتأثير عملية التعبئة بصـفة عامة له تأثير متواضع على الشكل الهندسى للجزيئات إلا أن طاقة التعبئة ربما ترجح أحد الأشكال على الآخر.

Val 8-Ala 9-Arg 10-Ser 11-Asn 12-Phe 13-Asn 14-Val 15-Cys 16

شكل (١٣-٩)
ترتيب الأحماض الأمينية فى جزء من البروتين

وعلى أى حال فإنه من المحتمل أن تكون الظروف التى تتم فيها إنماء البلورة هى التى تجعل الشكل الهندسى للجزىء هو نفسه الشكل الموجود فى المحلول حتى لو أنه ليس بالضرورة الشكل الموجود بصورة منتشرة popular.

وقد تمت دراسة أمثلة كثيرة، وعلى سبيل المثال فإن خماسى الببتيد الحلقى cyclic pent peptide تتكون بلورته من أربعة جزيئات فى الوحدة اللامتماثلة بالإضافة لعدد سبعة جزيئات من التولوين Toluene وجزيئين من الميثانول methanol، وقد وجد أن الشكل الهندسى لجزيئات الببتيد الأربعة متساوية تماما ما عدا بعض الاختلافات البسيطة كما فى الشكل (٩-١٤) وهذا يبرهن على تغير الشكل الجزيئى داخل البلورة.

شكل (٩-١٤)
اربع جزيئات من الببتيد فى الوحدة اللامتماثلة للوحدة البنائية للبلورة

٩-٧ التعبئة فى بلورات المواد العضوية:

تشكل المواد العضوية الجـزء الأكبر من البلورات الجزيئيـة حيث توجد بلورات جـزيئيـة مكونة من بعض المواد غـيـر العضـوية مـثل المتكونة من ذرات النتـروجين والفـوسفـور، أما بلورات المواد العـضوية فكلهـا بلورات جزيـئيـة ماعـدا الأملاح العضـوية؛ ولذلك فإن علم فـيزياء البلورات الجزيئـية هو علم فـيزياء بلورات المواد العضـوية والمبدأ الأساسى لعمليـة التعبئـة المتلاصقة للجـزيئات close packing فى البلورة يكمن فى توصيف طاقة التـفاعل بين الجزيئات على أنها مجمـوع التفاعلات للذرات التى تكوِّن هذه الجـزيئات، وهذه الفكرة جعلت العـالم كيتـايجو رودسكى Kitaigorodsky يفترض شكلا آخر أدق للجزىء أسـماه الشكل الفيزيائى، والشكل الفيزيائى لبلورة المادة العضـوية له أهمية تنبؤية Predictive أكثر من الشكل الهندسى لأنه باستخـدام هذا الشكل يمكن حساب التركيب البلورى بدقة أكـثر، وبجانب ذلك يمكن تقدير الخـواص الثرمو ديناميـكية Thermodynamic Properties للمركب فى البلورة.

٩-٧-١ النموذج الهندسى: Geometrical Model

الأوضاع المتبادلة بين الجزيئات تتحدد بأطوال النهاية الصغرى للأبعاد بين الجزيئات المتتالية، وفى معظم الأحيان تكون عملية التعبئة للجزيئات معتمدة على تفاعل ذرات الأيدروجين مع بعضها أو تفاعلها مع ذرات أخرى، وبدراسة كل ظواهر التعبئة للجزيئات فى بلورات المواد العضوية وهى التماثل فى الترتيب وزوايا الانحناء والعلاقة بين كثافة الرص وخواص البلورات تؤيد فكرة التعبئة المتلاصقة Close packing، ويمكن القول أن التركيب الذى نحصل عليه هندسيا يعطينا نتائج تكون متفقة لدرجة ممتازة مع النتائج العملية، كذلك يمكن القول أنه عند درجة الصفر المطلق يكون التركيب البلورى متفقا أكثر مع التركيب الذى نحصل عليه هندسيا عن الاتفاق الذى نحصل عليه عند المقارنة بالتركيب عند درجة 300° k التى تجرى عندها التجارب العملية لحيود الأشعة السينية.

٩-٨ الطريقة النظرية لتعيين التركيب البلورى:

استخدم كثير من العلماء بنجاح طريقة التعبئة فى البلورة للوصول إلى معرفة مبدئية لشكل التركيب، وحساب الشكل التركيبى المبدئى يمكن أن يسبق استخدام تحليل نتائج حيود الأشعة السينية من البلورة، وفى الوقت الحالى أصبح فى الإمكان توظيف الحاسبات الإلكترونية لإجراء مثل هذه التحاليل الهندسية أى حساب كل الأوضاع الممكنة للجزيئات بافتراض معرفة شكلها وكذلك حجم وتماثل الوحدة البنائية، وباستخدام التركيب الذى يكون ممكنا من الناحية الهندسية يمكن أن نحصل على التركيب الصحيح والدقيق؛ وذلك من تحليل نتائج شدة الانعكاسات لحيود الأشعة السينية من البلورة.

٩-٨-١ النموذج الفيزيائى: Physical Model

إن تفسير التركيب الثابت فى حالة المواد العضوية وكذلك تفسير خواصها الطبيعية يتم بالأخذ فى الاعتبار الطاقة الحرة للبلورات Crystal free energy فالجزيئات أو الأيونات تُعبأ بطريقة منتظمة بحيث إن الطاقة الحرة للنظام ككل تكون نهاية صغرى، وهذه التعبئة يمكن تعيينها عن طريق القوى بين الذرات معبرا عنها بالحجم والشكل والشحنات وثنائيات الأقطاب للجزيئات أو الأيونات المفردة.

وتكون الطاقة الحرة فى البلورة نهـاية صغرى بالنسبة لتـرتيب الجزيئات والأيونات بداخلها، وأحد الأدلة المـهمة على وجود القوى بين أجـزاء مكونات البلورة هى الطاقة اللازمة لتبخير البلورات إلى مكوناتها من جزيئات وأيونات، وبعض هذه القيم كالآتى:

فى حالة البلورات الأيونيـة مثل كلوريد الصوديوم تكون الطاقة الـلازمة لكسر البلورة إلى مكوناتها من أيونات هى 247 kcal/ mole.

وفى حالة الـبلورات ذات الروابـط التسـاهمـية مـثل المـاس تكـون الطاقة 170 k cal/ mole.

والبلورات الجزيئـية Molecular crystals تحتـوى على مجـموعات مـرتبطة بروابط ڤان در ڤـال Vander Waals وروابط هيـدروجينية وغـيرها وفى حـالة ثانى أكـسيـد الكربون مثـلا تكون الطاقة فى حـدود 6 k cal/ mole وقوى الجـذب بين الجزيئات فى البلورات هـى قوى كهربائية. فـالجزىء له خواص كهربيـة حتى لو كان متعادل الشحنة (أى أن مجموع الشحنة عـليه تساوى صفرا) ولكى نأخذ فى الاعتبار هذه الخاصية فعلينا أن نعتبـر الجزىء ثنائى قطب فإذا كانت كل الجزيئات فى المادة لها عزم ثنائى قطب ثابت فإن ذلك يؤدى إلى تفاعل بين الجزيئات بعضها البعض، ويمكن القول بأنه دائـما يكون هناك تفاعـل بين ثنائى أقطاب لحظية فكل جـزىء يعتبـر ثنائى قطب لحظى عند كل لحظة من الوقت؛ وذلـك لأن مركز ثقل الإلكتـرونات لا يكون منطبقا أبدا مع مركز ثقل الأنوية.

وقـوى التجـاذب المتعـددة تتعـادل مع قوى التـنافر بين السـحب الإلكترونيـة للجزيئات المتجاورة، فـمبدأ پاولى للاستبعاد لا يسمح بتـداخل السحب الإلكترونية؛ لذلك فإن قوى التجاذب تجعل الجزيئات تتماس.

ومع أن طاقـة الروابط تتـغيـر فى البلورات الجـزيئيـة بشكل ملمـوس إلا أن المسافـات بين الجزيئات تعـتمد على درجـة الاستقطاب، وكـذلك على طاقة الربط وغيرها، ومن الواضح أن الأبعاد بين الجزيئات يمكن تعيينها من الحدود الواضحة التى تحوى بداخلها السحابة الإلكترونية للجزىء.

وشكل الجزىء يحدد طبيعة تعبئة الجـزيئات وكذلك الأبعاد بينها. أما استقطاب الجزيئـات وكذلك قوى التجـاذب فهى لا تؤثر على الأبعاد بين الجزيئـات، وأيضا لا

تؤثر على ميل الجزيئات للتعبئة المتلاصقة؛ وعلى هذا ففى كل الأحوال يمكن الوصول إلى النهاية الصغرى للطاقة بعملية التعبئة المتلاصقة للجزيئات، حيث إن البلورات الجزيئية تتبع نظرية التعبئة المحكمة (compact packing) إلا أن البعض فقط من أنواع التركيبات والتماثل هى التى توجد داخل مثل هذه البلورات.

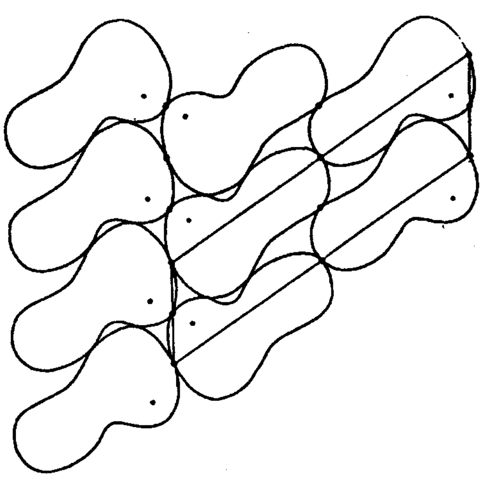
ومن الواضح أنه يمكن النظر إلى عملية التعبئة للجزيئات على أنها تعبئة محكمة لطبقات مضغوطة كما فى الشكل (٩-١٥). وجدير بالذكر أن 90% من بلورات المواد العضوية تتكون من مثل هذه الطبقات وفيها ترص الجزيئات بالطريقة الموضحة كخط متعرج (Zigzag) ويتم حساب الطاقة الحرة للبلورات على أنها مجموع طاقات الوضع بين الذرات بالإضافة لطاقة ذبذبة الذرات وكل منهما يمكن أن يقسم إلى نوعين:

١- الناشئة بين الذرات المكونة لجزيئات مختلفة intermolecular.

٢- الناشئة بين الذرات داخل الجزىء الواحد intramolecular.

$$U + u + F + f$$

ولحساب الطاقة بين الجزيئات فى الشبيكة البلورية تستخدم عادة طريقة شبه تجريبية (semi empirical).



شكل (٩-١٥)
تعبئة مضغوطة للجزيئات (محكمة الطبقات)

٩-٨-٢ الجهود بين الذرات: Atom- Atom Potentials

حيث إنه لا يوجد تبادل للإلكترونات فى التفاعلات بين الجزيئات المشبعة saturated molecules لذلك فإن حساب طاقة الوضع للجزيئات يكون أكثر سهولة وحساب مثل هذه الطاقة باستخدام ميكانيكا الكم يقابل ببعض الصعوبات؛ ولذلك تستخدم غالبا طريقة شبه تجريبية semi empirical لحساب التفاعل بين الجزيئات فى الشبيكة البلورية، وأهم مميزات هذه الطريقة لدراسة المواد العضوية هى أنها تسمح باختيار الجهود بين الذرات من نتائج عملية لبعض فصائل المركبات ليتم استخدامها للتنبؤ predicting بخواص المركبات الأخرى التابعة لنفس الفصيلة إلا أنه فى هذه الطريقة ربما تهمل قوى التجاذب الإلكتروستاتيكية من البلورات الجزيئية وهى الناتجة عن وجود عزوم دائمة فى الجزىء ومثل هذه التفاعلات لا تلعب دورا مهما فى الشبيكة.

أى أن قوى التفاعل فى البلورة تتضمن قوى تجاذب متفرقة وقوى تنافر نتيجة تراكم القشيرات الإلكترونية (مجموع هذه التفاعلات يسمى تفاعلات ڤان درڤال) بالإضافة للتفاعلات الكهروستاتيكية بفرض أن الجزيئات لها عزوم قطبية متعددة دائمة.

حساب طاقة التجاذب غالبا ما يكون معتمدا على نظرية لندن التى وضعت London's theory 1930 وحسب هذه النظرية تكون طاقة التجاذب بين جسمين لهما تماثل كروى على مسافة كبيرة بالنسبة لحجميهما متناسبة عكسيا مع القوة السادسة للمسافة الفاصلة بينهما أى..

$$U = - Ar^{-6} \qquad (9\text{–}13)$$

ومعادلة لندن تطبّق على الجزيئات الكاملة (أو على الجزيئات وحيدة الذرة للغازات الخاملة) وقيمة الثابت A يمكن حسابه إما من نتائج تجريبية empirical أو باستخدام ميكانيكا الكم.

أما طاقة التنافر فتحسب من المعادلة التى وضعت أولا بواسطة بورن وباولينج Born and Pauling للتنافر بين الأيونات Br^{-n} أو $Be^{-\alpha r}$ وقيم B ، n ، α تختار من النتائج التجريبية.

ونتيجة للحقيقة التى وضحت وهى أن الجزيئات تكوِّن ترتيبا متلاصق التعبئة (close packings) فى البلورات العضوية وأن ذرات كل جزىء تميل لأن تتخذ مواقع لها بين ذرات الجزىء المجاور وليكون ملتصق أكثر ما يمكن بهذا الجزئ أصبح المقترح ليس إجراء عملية التجميع على الجهود بين الجزيئات ولكن أيضا على الجهود بين الذرات (الطاقات بين الذرات) ولتوصيف التفاعل بين الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية التابعة لجزيئات مختلفة يمكن استخدام معادلة لندن لقوى التجاذب بين الذرات والمعادلة الأسية لحساب قوى التنافر، وهذه المعادلة تطبق على الذرات وليس على الجزيئات أو على مجموعات من الذرات وذلك لأنه:

أولا: قيمة عزوم ثنائى القطب المتوسطة الثابتة لمنظومة الإلكترونات للذرة الواحدة تكون دائما مساوية للصفر وهو ما لا يمكن تطبيقه على مجموعة من الذرات.

ثانيا: إن الدراسات التى أجريت باستخدام حيود الأشعة السينية أوضحت أنه يمكن الحصول على نتائج متفقة بشكل كبير مع النتائج العملية إذا تمت الحسابات باستخدام معاملات تشتت للذرة متساوية فى جميع الاتجاهات isotropic وأن شكل الكثافة الإلكترونية تبدو وكأنها تراكم لذرات لها تماثل كروى كذلك من الناحية القطبية يمكن اعتبار الذرات متساوية فى جميع الاتجاهات.

الطريقة التجريبية لتعيين قيم الثوابت A ، B ، α لكل المسافات القصيرة والطويلة تبدو أنها الطريقة الممكنة لحساب الجهود بين الذرات ودراسة الجزيئات فى البلورات العضوية تعطينا معلومات مهمة لأنه من خصائص المواد العضوية أن الجزيئات المختلفة اختلافا كبيرا تكون متكونة من عدد محدود من الذرات المختلفة.

وحساب طاقة التفاعل الكهروستاتيكية فى البلورات الجزيئية عملية معقدة وغالبا ما يهمل حسابها عند استخدام طريقة الجهود بين الذرات عند حساب التركيب للمواد العضوية.

٩-٨-٣ حساب التركيب بمساعدة الجهود بين الذرات:

Calculation Structure with the help of atom- atom potentials

حيث إنه يمكن إهمال الطاقة الكهروستاتيكية وتأثيرها على طاقة الربط للشبكة البلورية فلذلك فإن حساب هذه الطاقة يمكن أن يقتصر على حساب الطاقة الناتجة عن تفاعلات ڤان درڤال Van der Waals Interactions .

وباستخدام هذه الطريقة التقريبية تكون طاقة الربط الناتجة عن تفاعلات ڤان درڤال هى مجموع طاقات المتجهات التى تربط الذرات المكونة لجزىء واحد بكل الذرات للجزيئات المجاورة أى أن:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{k}\ \sum_{j=k+1}^{\infty}\left(-Ar_{ij}^{-6} + Be^{-\alpha r_{ij}}\right) \qquad (9\text{–}14)$$

وبصفة عامة فإن القيم $\Sigma\, r_{ij}^{-6}$ و $\Sigma\, e^{-\alpha r_{ij}}$ يمكن حسابها باستخدام الحاسب الآلى وحيث إن طاقة ڤان درڤال تتناقص بازدياد المسافة فإنه يمكن إجراء الحسابات فقط للمسافات التى لا تزيد عن 15 Å أو 20 Å، وقد أثبتت بعض الحسابات أنه فى بعض البلورات العضوية يكون الخطأ فى هذه الحالة لا يتعدى 0.1%، ومن المهم الإشارة إلى أنه فى بعض الأغراض العملية يمكن أن يكون نصف القطر للتجميع أقل من ذلك، وتجب الإشارة إلى أنه نتيجة لبعض العمليات الفيزيائية التى تتضمن تشوها أو تمددا حراريا أو انضغاطا وغيرها يحدث تغيير فى شكل وحجم الوحدة البنائية وكذلك ترتيب الجزيئات بالنسبة لبعضها البعض، وتبعا لذلك يحدث تغير لطاقة الشبيكة البلورية ولكى نأخذ فى الاعتبار هذه التغيرات سنقوم بتعريف طاقة الربط للشبيكة البلورية على أنها دالة متعددة الأبعاد للمتغيرات الآتية:

المسافات البينية للشبيكة البلورية a ، b ، c ، α ، β ، γ ثم زوايا أوليريان Eulerian angles θ ، φ ، ψ وهى التى تحدد وضع الجزىء بالنسبة لمحاور البلورة ثم إحداثيات مركز ثقل الجزىء X ، Y ، Z .

$$\therefore U = u\,(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, \theta, \varphi, \psi, X, Y, Z)$$

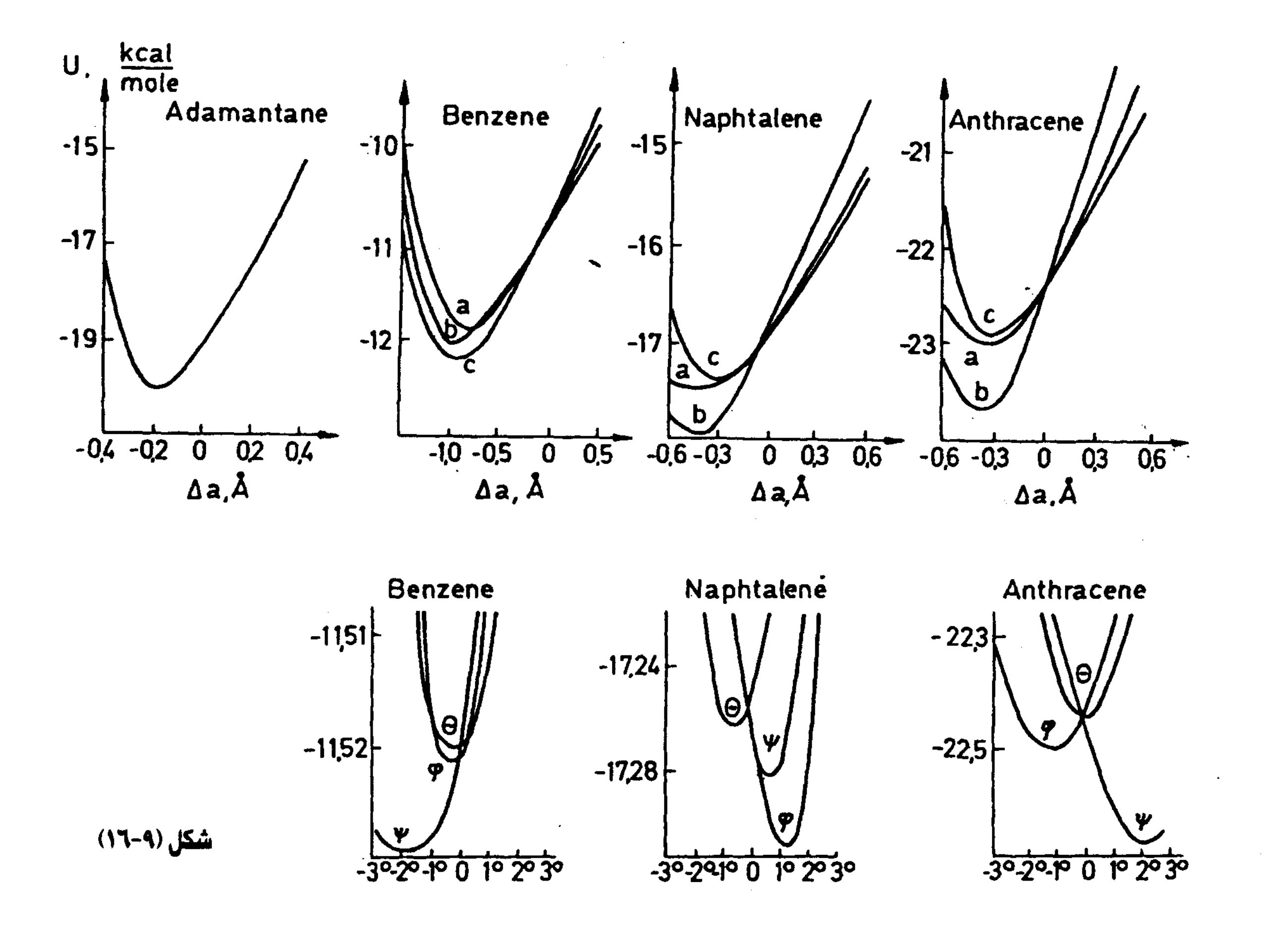
وفى معظم الأحيان يمكن الافتراض أن الاختلافات فى التغيرات السابقة لا تؤثر على ترتيب الذرات داخل الجزىء.

وبمعرفة شكل السطح متعدد الأبعاد يمكننا حساب بعض الخواص الطبيعية للبلورات نتيجة طاقة الربط للشبيكة البلورية عند نقطة النهاية الصغرى والتى يمكن تعيينها بدرجة من الدقة فى حدود طاقة التذبذب عند نقطة الصفر zero point، فطاقة الربط عند النهاية الصغرى تساوى حرارة التبخير للبلورة عند نقطة الصفر المطلق (طاقة نقطة الصفر لمعظم البلورات الجزيئية لا تتعدى 1-2%) والتفاضل الثانى لطاقة الشبيكة البلورية بالنسبة للتشوه عند نقطة النهاية الصغرى للطاقة يعطينا معامل المرونة عند درجة الصفر (0° k).

البلورات المكونة من ذرات من الكربون والأيدروجين تعتبر هدفا (object) مناسبا لاختبار دقة طريقة الجهود بين الذرات عندما تطبق على البلورات الجزيئية فكما ذكرنا من قبل يمكن إهمال مساهمة القوى الكهروستاتيكية وكذلك ذبذبة نقطة الصفر zero point oscillation فى حرارة التبخير أو التسامى sublimation وكذلك فى التركيب المتزن فى مثل هذه البلورات وبذلك يكون سطح الربط الناتج من طاقة تفاعل ثان درقال بمفرده هو الذى يفسر الخواص الطبيعية للبلورات بدرجة كبيرة من الدقة ولحساب طاقة التفاعل للجزيئات الهيدروكربونية نحتاج لثلاثة منحنيات لطاقة التفاعل بين الذرات هى CC , CH, HH وفى المراحل الأولى لاختبار هذه الطريقة كتبت برامج على الحاسب الآلى لحساب طاقة الربط للشبيكة البلورية لبعض المركبات بمقارنة النتائج مع القيم العملية وفيما يلى بعض القيم:

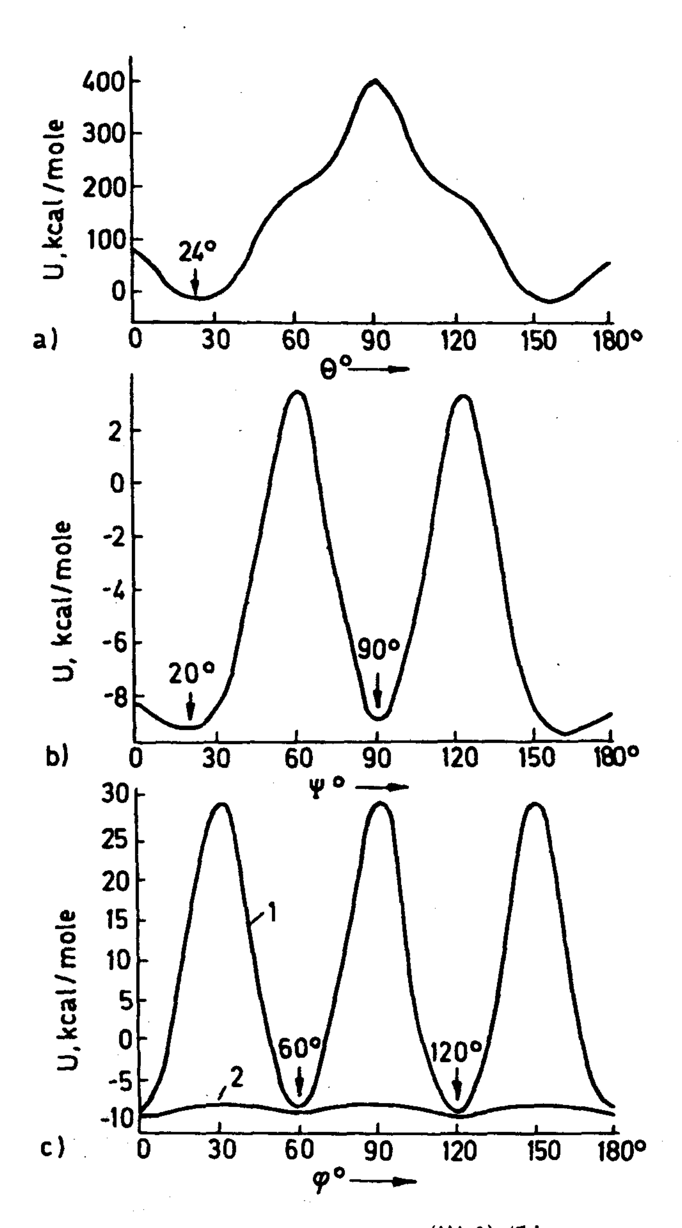
	حرارة التبخير (التسامى) النظرية	حرارة التبخير العملية
البنزين	10.5 kcal/ mole	10.0 kcal/ mole
النفثالين	16.5 kcal/ mole	16.7 kcal/ mole
الانثراثين	21.7 kcal/ mole	22.6 kcal/ mole
الأدامنتان	15.5 kcal/ mole	12.7 kcal/ mole

انظر شكل (٩-١٦)، (٩-١٧).



U, kcal/mole
Adamantane
Benzene
Naphtalene
Anthracene
-15
-17
-19
-0,4 -0,2 0 0,2 0,4
Δa, Å
-10
-11
-12
a
b
c
-1,0 -0,5 0 0,5
Δa, Å
-15
-16
-17
-0,6 -0,3 0 0,3 0,6
Δa, Å
-21
-22
-23
-0,6 -0,3 0 0,3 0,6
Δa, Å
Benzene
-11,51
-11,52
θ
φ
ψ
-3° -2° -1° 0 1° 2° 3°
Naphtalene
-17,24
-17,28
-3° -2° -1° 0 1° 2° 3°
Anthracene
-22,3
-22,5
-3° -2° -1° 0 1° 2° 3°

شكل (٩-١٦)

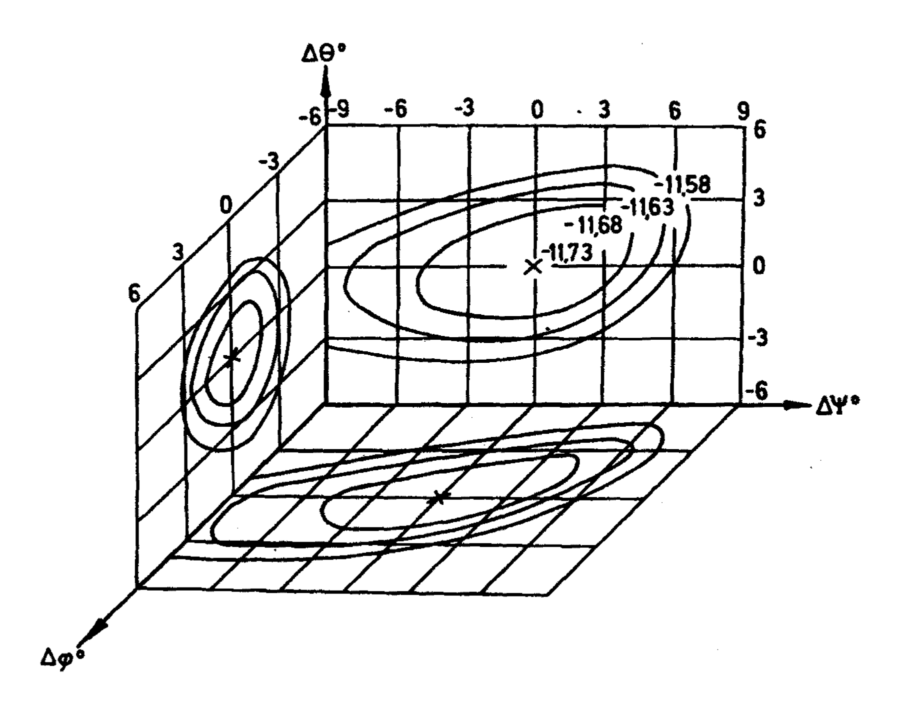


شكل (٩-١٧)

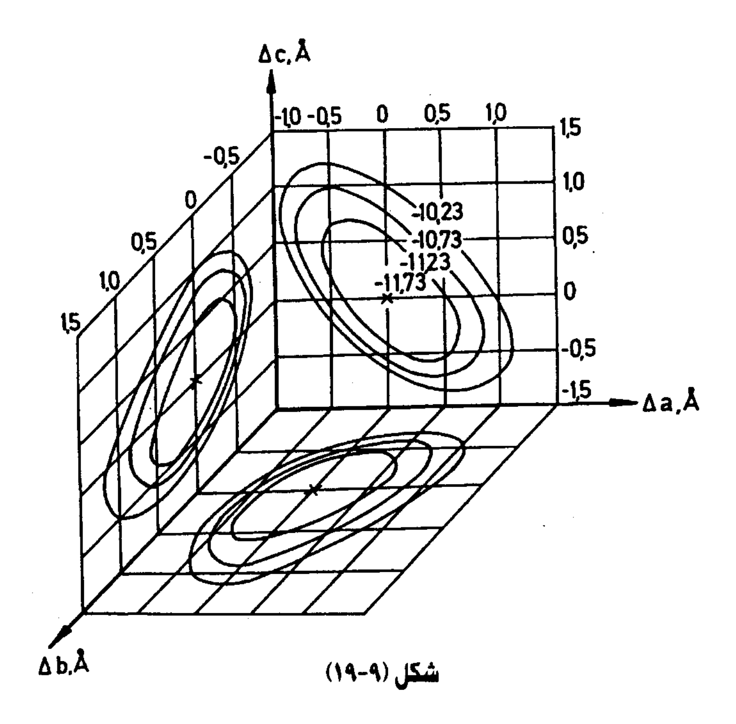
تعيين الوضع المتزن للجزيئات فى الشبيكة البلورية بقيم معينة لأبعاد الوحدة البنائية

a) $U(\theta)$ with $\varphi = 0°$; $\psi = 0°$;
b) $U(\psi)$ with $\theta = 24°$, $\varphi = 0°$;
c) $U(\varphi)$ with $\theta = 24°$ and $\psi = 20°$

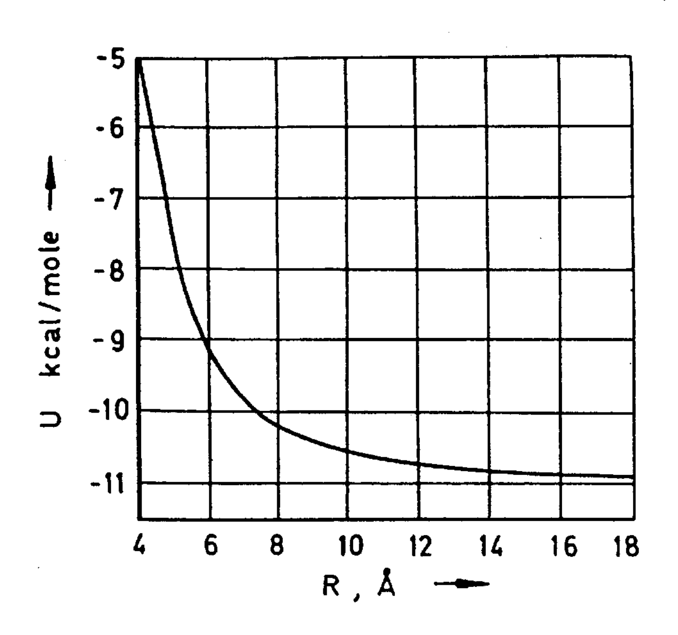
وإحداثيـات النهاية الصـغرى لسطح الطاقة الكليـة مع كل المتغـيرات يجب أن يكون فى هذه الحـالة أيضا تكون الجـهود بين الذرية ممـثلة لتركـيب الشبـيكة البلورية بدرجة كبيرة من الدقـة، ويوضح شكلا (٩-١٨ ، ٩-١٩) تغير الطاقة U مع a, b, c ‎ ‎θ, φ, ψ, . وشكل (٩-٢٠) يوضح تغير قيمة U مع نصف قطر التجميع ولدراسة التركيب البلورى عند درجة الصفر المطلق يكون المطلوب قيمة النهاية الصغرى لسطح الطاقـة عند القيم المتـغيـرة الست ألا وهى (U (a , b , c , θ , φ , ψ وحسب المعنى الفيزيائى لهذه المتـغيرات يمكن أن تنقسم إلى مجموعتين الأولى هــى مجموعة زوايا تحدد مـيل الجزىء على محاور الوحـدة البنائية Eulerian angles θ , φ , ψ والثانية هى أطوال الوحدة البنائية a, b, c وكل من المجموعتين يمكن أن نبحث له عن النهاية الصغرى للطاقة بصورة منفردة (شكل ٩-١٨ ، ٩-١٩).



شكل (٩-١٨)



شكل (٩-١٩)



شكل (٩-٢٠)

تغير طاقة الشبيكة البلورية لبلورات البنزين مع نصف قطر التجميع

أسئلة ومسائل على الفصل التاسع

١- إذا كانت طاقة الارتباط بين جسمين فى مجال كل منهما الآخر تعطى بالمعادلة:

$$U(r) = -\frac{a}{r} + \frac{b}{r^9}$$

حيث a, b ثابتان، اثبت أن الجسمين يكونان مركبا مستقرا عندما تكون:

$$r = r_0 = \left[\frac{9\,b}{a}\right]^{1/8}$$

٢- تعطى طاقة وضع جزئ ذى ذرتين بدلالة المسافة r بين الذرتين بالمعادلة:

$$U(r) = -\frac{a}{r^2} + \frac{b}{r^{10}}$$

احسب المسافة بينهما عند وضع الاستقرار وكذا الطاقة اللازمة لتفكك الجزىء، علما بأن: $a = 1.44 \times 10^{-39}$ Jm^2 و $b = 2.19 \times 10^{-115}$ J.m^{10}

٣- احسب طاقة ترابط جزىء Na I عندما تكون مسافة أقرب الجيران 0.324 n m. عبر عن الإجابة بوحدات eV وكذا بوحدات kJ/ k mol. ثابت ماديلونج لهذه المادة هو 1.748و n = 9.5 .

❁ ❁ ❁ ❁ ❁

الباب الرابع

تطبيقات حيود الأشعة السينية من المساحيق

تفسير شكل الحيود من المساحيق

INTERPRETATION OF POWDER PATTERNS

الفصل العاشر

١٠-١ التعرف على المواد المتبلورة من بيانات الحيود

Identification of Crystalline Materials from Diffraction Data

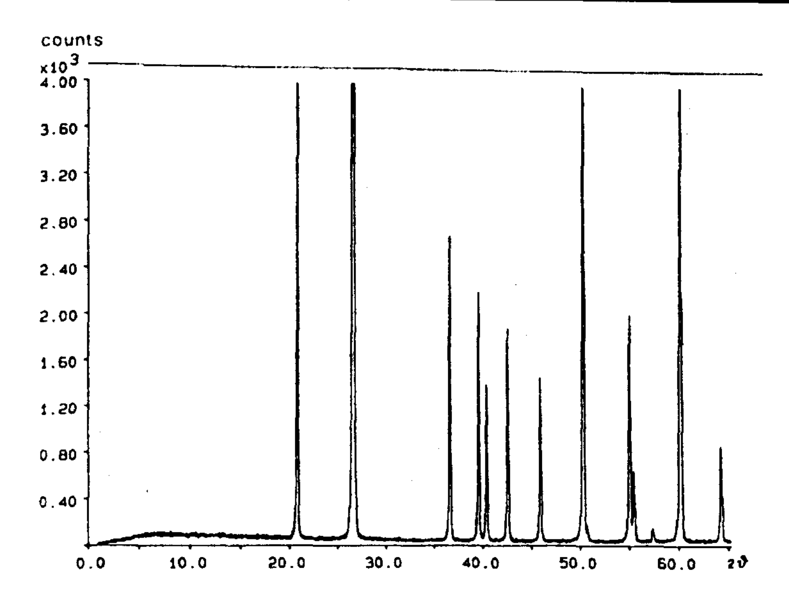
١٠-١-١ التحليل باستخدام الحيود من المساحيق:

من أهم استخدامات الحيود من المساحيق التعرف على المواد، وهو ما يعرف فى بعض الأحيان بأنه أحد أفرع التحليل الكيماوى، وهو ليس كذلك لأن الهدف من الطرق المختلفة للتحليل الكيماوى هو معرفة العناصر الموجودة فى المادة، وفى حالة التحليلات الكمية معرفة نسبة وجود كل عنصر كذلك يكون الهدف من إجراء التحليل الطيفى هو توظيف طيف الامتصاص والانبعاث فى حالة الضوء المرئى وما يجاوره فى التعرف على عناصر معينة فى العينة وفى بعض الأحيان تعيين نسبهم تقريبا والطيف الانبعاثى فى حالة الأشعة السينية يستخدم أيضا لنفس الغرض، وهذا يشكل أحد أفرع التحليل الطيفى.

أما التعرف على المواد المتبلورة فهو شىء آخر، وهذا يحدث أحيانا بدون معرفة المكونات الكيميائية للمادة. ومع أن التعرف على المواد يمكن أن يتم باستخدام حيود الأشعة السينية من البلورات

الأحادية إلا أن الطريقة الشائعة الاستخدام هى الحيود من المواد عديدة التبلور من القياسات التى تتم على الفيلم الفوتوغرافى للحيود من المسحوق، أو القياسات التى تتم باستخدام جهاز الحيود، حيث يمكننا الحصول على قيم المسافات بين المستويات $d_{hk\ell}$ وكذلك شدة الانعكاسات بالنسبة لبعضها والتغيرات الممكنة لهذه القياسات تكون متفاوتة لحد كبير يمكن معه القول بصفة عامة أن شكل الحيود من المسحوق يكون مميِّزا للمادة المتبلورة التى تعطيه، ونحن نعنى بشكل الحيود كلا من أماكن الانعكاسات وشدتها النسبية، وبالطبع فى حالة المركبات البسيطة يوجد تشابه بين أشكال الحيود، وهذا يؤكد أهمية إجراء التحليل أكثر من مرة، وفى حالة الخامات المعدنية وكذلك السبائك غالبا ما تحل بعض الذرات محل ذرات أخرى مما يجعل التعرف على المواد أكثر صعوبة، وحيث إن إعداد العينة للحصول على شكل للحيود لا يتطلب إلا كمية ضئيلة (أقل من ١ ملليجرام) فإن هذه الطريقة تكون ذات فائدة كبيرة إذا كانت المادة المراد تحليلها (التعرف عليها) لا توجد منها إلا كمية صغيرة، وجدير بالذكر أن الجمع بين أكثر من طريقة هو أحسن السبل للتعرف على المواد بدرجة كبيرة من التأكد، وتعتبر طريقة استخدام حيود الأشعة السينية من المواد عديدة التبلور أسرع الطرق وأكثرها قربا من التأكد وإذا كانت العينة تحتوى على أكثر من مادة فإن استخدام هذه الطريقة يمكن أيضا أن يعطينا فكرة عن النسبة بين كميات وجود كل مادة.

عمليا تكون المعلومات التى نحصل عليها من أى عينة على شكل مسحوق لا يجب أن نعتمد على نوع الأشعة المستخدمة (طول موجتها) أو نوع الجهاز المستخدم فى تسجيل شكل الحيود، ولهذا يعرف كل انعكاس من العينة بقيمة المسافة البينية بين المستويات المسببة لهذا الانعكاس ($d = \lambda/2 \sin\theta$) وكذلك بشدته منسوبة إلى شدة أقوى انعكاس نحصل عليه من نفس العينة (مثال لشكل الحيود الذى نحصل عليه من جهاز تسجيل الحيود موضح بشكل (١٠-١)).



شكل (١٠-١)

شكل الحيود لمادة عديدة التبلور مسجل من جهاز تسجيل الحيود ويلاحظ انفصال القمم الخاصة بالخطوط $k\alpha_1$، $k\alpha_2$ عند القيم الكبيرة للزوايا 2θ

١٠-١-٢ ملف بيانات حيود الأشعة السينية من المساحيق:

X- ray Powder Data File

أول ملفات بيانات حيود الأشعة السينية من المساحيق صدر سنة ١٩٣٨ وهو الفهرست الخاص بـ Hanawalt, Rinn and Frevel ثم تلى ذلك سنة ١٩٣٩ الفهرست الخاص بـ Boldyrev, Mikheiev, Kovalev and Dubinina ثم سنة ١٩٤٢ بواسطة Harcoart والأول صدر بواسطة: American Society for testing materials وفيه ترتب المواد حسب قيم d للانعكاسات صاحبة القيم الكبرى للشدة الأول ثم الثانى ثم الثالث وحيث إن البطاقات تكون مرتبة حسب قيم d فكل مادة تظهر ثلاث مرات فى الفهرست (شكل ٢-١٠) وفى أعلى البطاقة تظهر قيم d، شدة الانعكاس النسبية للانعكاسات الثلاثة ذات القيم العظمى للشدة كما تحتوى البطاقة على أبعاد الوحدة البنائية والمجموعة الفراغية وكثافة المادة.

d	3.55	2.22	2.34	4.96	$BaAlF_5$ (α-phase)
I/I_1	100	35	30	20	Barium Aluminum Fluoride

Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Ni Dia.
Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.
Ref. Schultz et al., Acta Chem. Scand., 26 2623-30 (1972)

Sys. Orthorhombic S.G.
a_0 5.156 b_0 7.575 c_0 19.64 A C
α β γ Z Dx
Ref. *

εα nωβ εγ Sign
2V D 4.53 mp Color
Ref. Ibid.

*Holter: Hovedfagsarbeide for den Matematisk Naturvitenskapelige Embetseksamen, Universitetet i Trondheim, Trondheim (1969)
α-phase is stable below 770°C.
Compound formed at 50 mol. % BaF_2 with AlF_3.

d A	I/I_1	hkl	d A	I/I_1	hkl
4.96	20	013	2.092	16	019
4.27	10	110	2.060	20	028
4.12	14	014	2.054	18	134
3.55	100	104	2.029	5	223
3.27	17	006	1.998	4	036
3.01	15	016	1.940	4	119
2.919	12	122	1.892	11	029
2.633	13	017			
2.584	25	200			
2.505	3	031			
2.478	7	026			
2.458	8	008			
2.403	5	203			
2.335	30	018			
2.284	30	213			
2.254	20	131			
2.230	16	126			
2.216	35	108			
2.176	17	009			
2.122	15	035			

FORM M-2

Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1975

شكل (١٠-٢)

شكل البطاقة الصادرة من ملف البيانات الصادر من J.C.P.D.S

باستخدام هذه الملفات يمكن التعرف على المواد سواء كانت مواد نقية أو مخاليط.

فى حالة المواد النقية يكون التعرف عليها عملية غير معقدة تتم بفحص فهرست الأعداد numerical search manual إلا أن الثقة فيما نحصل عليه من نتائج يتوقف على خبرة الشخص الذى يقوم بالعملية.

أما فى حالة المخلوط فإن العملية تكون أكثر صعوبة ولكنها غير مستحيلة وعند التمكن من الوصول لمعرفة المكون الأول للعينة يتم فصل بقية الانعكاسات ثم يتم زيادة شدة الانعكاس الأقوى حتى تصبح قيمتها 100 ثم يتم إجراء نفس الخطوات لمعرفة المكون الثانى ثم الثالث وهكذا.

١٠-٢ التحليل الكمى: Quantitative Analysis

يمكن باستخدام الكيمياء التحليلية الكمية تعيين (معرفة) التركيب العنصرى (أى معرفة العناصر الموجودة) لمادة ما ولكنه غالبا ما يكون من الصعوبة عليها التفرقة بين الوحدات (المركبات) الكيميائية فى مخلوط وكذلك فى تعيين الكميات الدقيقة لكل الأطوار الموجودة.

أما حيود الأشعة السينية من المساحيق فإنه يعتبر الوسيلة المثلى للتعرف على المواد فى المخلوط حيث إن كل مكون فى المخلوط يعطى شكل الحيود الخاص به غير معتمد على المكونات الأخرى، وبذلك يمكن فصل أشكال الحيود لكل مكوِّن على حدة، هذا بالإضافة إلى أن شدة الأشعة لكل مكوِّن تكون متناسبة مع النسبة الكمية من هذا المكوِّن (باستثناء تصحيح الامتصاص) وبذلك يمكن إجراء التحليل الكمى.

على سبيل المثال يمكن تعيين نسبة وجود الكوارتز فى وجود الأملاح المعدنية للسيليكات التى تكوِّن مخلوطا بنسب مختلفة من مركبات مختلفة مكوَّنة من نفس العناصر وذلك باستخدام حيود الأشعة السينية بطريقة روتينية، بينما يكون ذلك مستحيلا باستخدام الطرق الكيماوية، ومع ذلك كان العالم Nall سنة ١٩٣٩ قد ذكر أنه لم يحدث أن أجرى تحليلا كميا قبل عام ١٩٣٦ عندما قام كلارك ورينولدز Clark & Reynolds بشرح طريقة تحليل التراب (dust) وهى طريقة تعتمد على استخدام معيار داخلى.

١٠-٢-١ المبدأ الأساسي: Basic Principles

التحليل الكمى باستخدام ظاهرة الحيود يعتمد على حقيقة أن شدة أشعة الحيود لأحد المكونات فى مخلوط تعتمد على تركيز هذا المكوِّن فى المخلوط، والعلاقة بين شدة الأشعة والتركيز ليست علاقة خطية (Linear) لأن شدة الأشعة تعتمد على معامل الامتصاص للخليط وهذا بدوره يتغير بتغير التركيز.

لإيجاد العلاقة بين شدة أشعة الحيود وتركيز المادة فى العينة ندرس المعادلة الأساسية التى توضح شدة الأشعة فى حالة المسحوق، وشكل هذه المعادلة يعتمد على نوع الجهاز المستخدم إذا كان كاميرا للتصوير أو جهازا لتسجيل الحيود Dihractometer وشكل المعادلة فى حالة جهاز الحيود الذى تكون فيه العينة على شكل شريحة مستوية يكون كالآتى:

$$I = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r}\right)\left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{e^4}{m^2}\right]\left(\frac{1}{V^2}\right)\left[|F|^2 P\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)\right]\left(\frac{e^{-2M}}{2\mu}\right) \quad (10-1)$$

حيث I هو تكامل الأشعة لوحدة الأطوال من خط الحيود مقدرة بالچول لكل ثانية لكل متر، I_0 شدة الأشعة الساقطة ($Joules\ sec^{-1}\ m^{-1}\ m^{-2}$)، A مساحة مقطع الأشعة الساقطة (m^2)، λ طول موجة الأشعة الساقطة (m)، r نصف قطر دائرة جهاز الحيود، μ_0 تساوى $4\pi \times 10^{-7} m\ kg\ c^{-2}$ ، e هى شحنة الإلكترون، m كتلة الإلكترون (kg)، V حجم الوحدة البنائية (m^3)، F هو المعامل التركيبى، p هو معامل التضاعف، θ زاوية براج، e^{-2M} هو معامل التذبذب الحرارى، μ معامل الامتصاص (m^{-1}) ويعرف معامل التضاعف بأنه عدد المستويات المختلفة التى لها نفس المسافة d حيث إنها جميعا تساهم فى أشعة الحيود المكوِّنة لنفس المخروط وكمثال لذلك فى حالة البلورة المكعبة توجد ثمان مجموعات من المستويات من النوع {1 1 1} وهى: 111 ، $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ، $\bar{1}11$ ، $1\bar{1}\bar{1}$ ، $11\bar{1}$ ، $\bar{1}\bar{1}1$ ، $1\bar{1}1$ ، $\bar{1}1\bar{1}$

بينما توجد فقط ست مجموعات من النوع {1 0 0}. وهى:

100 ، 010 ، 001 ، $\bar{1}00$ ، $0\bar{1}0$ ، $00\bar{1}$.

١٠-٢-٢ ظاهرة الامتصاص والتحليل الكمى :

إن مجرد النظرة البسيطة لشكل الحيود من مخاليط المسحوق يوضح أن ظاهرة الامتـصاص تعـوق المقارنـة المباشـرة بين شدة الانعكاسـات للمكونات المختلفـة فى المخلوط، فالمكونات تحـتوى على مواد مـعامل امتصـاصها للأشـعة صغيـر وأخرى معامـل امتصاصهـا كبير حـيث يؤدى ذلك إلى خطأ فى تعيين نسبـة المكونات، وقد توصل العـالمان ألكسندر وكلوج Alexander and Klug إلى الطريقـة العمليـة الآتية للتحليل الكمى للمخاليط.

تعامل العينة على أنها خليط متجانس من عدد n من المكونات على أن تكون ذات سمك صغيـر لتعطى أشعة حيود لها الشـدة القصوى، وفى هذه الظروف فإنه للمكوِّن i مثلا فى المخلوط تكون الشدة الكلية لأشعة الحيود من مستوى $(hk\ell)$ من الممكن أن تعطى بالمعادلة:

$$I_i = \frac{k_i\ f_i}{\mu} \qquad (10-2)$$

حيث تعـتمد k_i على المكوِّن i وكذلك على هندسـة الجهاز، f_i هى النسبة الحجمـية للمكوِّن i، μ هى معامل الامتـصاص للخليط. وإذا كانت x_i هى النسبة الوزنية، ρ_i هى كثافة المكوِّن i فإنه يمكن كتابة المعادلة كالآتى:

$$f_i = \frac{x_i/\rho_i}{\sum_i^n (x_i/\rho_i)} \qquad (10-3)$$

وبالمثل تكون قيمة μ كالآتى:

$$\mu = \frac{\sum x_i(\mu_i/\rho_i)}{\sum (x_i/\rho_i)} = \frac{\sum x_i\ (\mu_i^*)}{\sum x_i/\rho_i} \qquad (10-4)$$

حيث u_i هى مـعامـل الامتـصـاص للمكوِّن i ، $\mu_i^*=\mu_i/\rho_i$ هى مـعـامل الامتصاص الكتلى.

وبالتعويض بالمعادلتين (10-3)، (10-4) فى المعادلة (10-2) نحصل على:

$$I_i = k_i \times \frac{x_i/\rho_i}{\sum \mu_i^* \, x_i} \qquad (10-5)$$

أحد الطرق التى تتبع فـى حالة الخليط لعدد n من المكونات هو اعتـبار العينة تتكون من مكونين فـقط؛ المكوِّن الأول هو الذى يراد تعيين نسـبتـه ومجـموع باقى المكونات التى تسمى الوسط أو النسيج matrix وبذلك تكون النسبة الوزنية للمكوِّن i فى الوسط M هى:

$$x_i(M) = W_i/W_M = \frac{W_{xi}}{W(1-x_1)} = \frac{x_i}{1-x_1} \qquad (10-6)$$

حيث W، W_i هى النسبة الوزنـية للعينة والمكوِّن بالترتيب ويكون الامـتصاص للوسط هو:

$$\mu_M^* = \mu_2^* \, (x_2)_M + \mu_3^* \, (x_3)_M + \mu_4^* \, (x_4)_M + \dots \dots = \frac{\sum_2^n \mu_i^* \, x_i}{1-x_1} \qquad (10-7)$$

وبذلك تصبح المعادلة (10-5) بالنسبة للمكوِّن 1 كالآتى:

$$I_1 = \frac{k_1 \, x_1}{\rho_1 \left[x_1 \left(\mu_1^* - \mu_M^* \right) + \mu_M^* \right]} \qquad (10-8)$$

والمعادلة (10-8) تعتـبر هى العلاقـة التى على أساسها يـبنى كل تحليل كمى باستخدام حيود الأشعة السينية.

١٠-٢-٣ خليط من n من المكونات $\mu_1^* = \mu_M^*$:

فى مثل هذه المخاليط تكون قدرة المكونات غير المعلومة على الامتصاص هى نفسها قـدرة الخليط كله وهذه تكون حالات غير شائعة الحدوث مـثال ذلك مخاليط المواد البوليمورفية للمادة وفى هذه الحالة تصبح المعادلة (10-8) كالآتى:

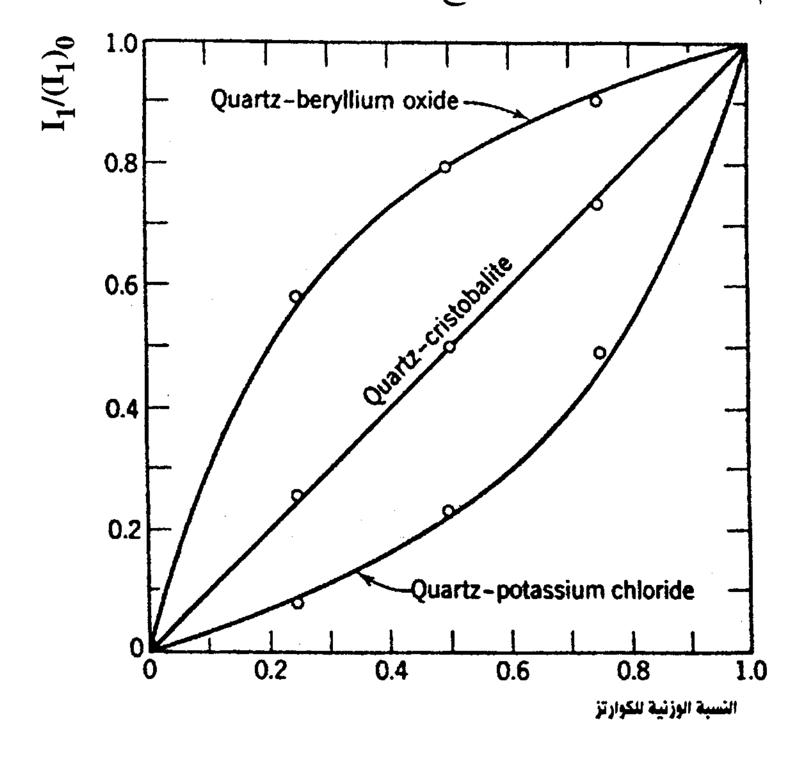
$$I_1 = \left(\frac{k}{\rho_1 \, \mu_M^*} \right) x_1 = k \, x_1 \qquad (10-9)$$

مما يدل على أن شدة الأشعة تكون متناسبة مع التركيز.

وكمثال لصحة المعادلة (10-9) نأخذ نتائج حيود الأشعة من خليط من الكوارتز والكريستو باليت (Quartz and Cristobalite) وهما شكلان مختلفان لمادة واحدة. هذان المركبان تم خلطهما بنسب مختلفة حيث تحتوى العينات على نسبة مئوية قيمتها 25، 50، 75 من الكوارتز تمت إضافتها إلى الكريستو باليت.

تقاس شدة الأشعة لخط الكوارتز الذى تكون d له مساوية للقيمة 3.34 Å ويراعى أن تكون عدد نبضات عداد جايجر كبيرة حتى يكون الخطأ صغيرا.

ويوضح شكل (١٠-٣) النتائج للمقارنة بين الخط البيانى النظرى (الخط المتصل) والخط المرسوم مارا بالنقاط المفتوحة (النتائج العملية)



شكل (١٠-٣)

١٠-٢-٤ خليط من عدد 2 من مكونات $\mu_1^* \neq \mu_2^*$:

فى مثل هذه الحالة يكون الشكل الذى يعطى العلاقة بين شدة الأشعة والتركيز ليس خطا مستقيما نتيجة عدم تساوى القدرة على الامتصاص لكل من المجهول والوسط ويمكن حساب منحنى شدة التركيز كالآتى:

بالنسبة للمكوِّن رقم 1 يكون:

$$\left(I_1\right)_0 = \frac{k_1}{\rho_1 \, \mu_1^*} \qquad (10-10)$$

وبالنسبة للمخلوط الثنائى الذى نسبته الوزنية x_1 لهذا المكون يكون:

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \left[x_1 \left(\mu_1^* - \mu_2^*\right) + \mu_2^*\right]} \qquad (10-11)$$

بقسمة المعادلة (10-11) على (10-10) نحصل على:

$$\frac{I_1}{\left(I_1\right)_0} = \frac{x_1 \, \mu_1^*}{x_1 \left(\mu_1^* - \mu_2^*\right) + \mu_2^*} \qquad (10-12)$$

ويوضح شكل (١٠-٣) العلاقة بين $I_1 / \left(I_1\right)_0$, x_i

١٠-٢-٥ مخلوط من n من المكونات $\mu_1^* \neq \mu_M^*$:

طريقة المعيار الداخلى: Internal standard method

هذه هى الحالة العامة حيث معامل امتصاص المجهول (المطلوب تعيين نسبته) لا يساوى معامل امتصاص الوسط الذى يكون بدوره غير معروف.

هذه الظروف تجعلنا نستخدم معيارا داخليا internal standard نفترض أن المادة التى ستستخدم كمعيار داخلى ، s ، ستضاف إلى العينة بنسبة معروفة وأن النسبة الحجمية لكل من المجهول والمعيار الداخلى بعد إضافته هى f_1' و f_s والنسبة الحجمية للمكوِّن رقم 1 فى العينة الأصلية هو f_1. من المعادلة (10-4) نجد أن:

$$I_1=k_1 \, {f'_1}/{\mu} \quad ; \quad I_s= k_s \, {f_s}/{\mu} \qquad (10-13)$$

بقسمة I_1 على I_s والتعويض عن f'_1 و f_s من المعادلة (10-5) نحصل على:

$$\frac{I_1}{I_s} = \frac{k_1 \, x'_1 \, \rho_s}{k_s \, \rho_1 \, x_s} \qquad (10-14)$$

ومنها نحصل على:

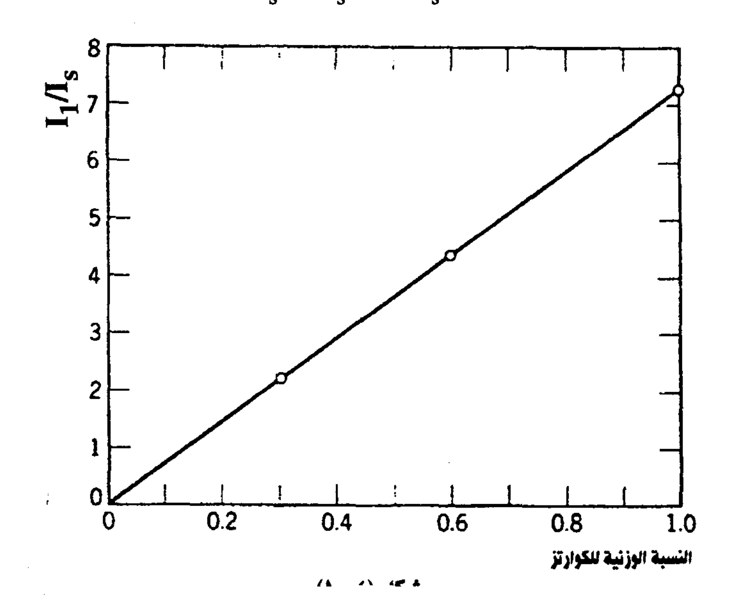
$$x'_1 = \frac{k_s \, \rho_1 \, x_s}{k_1 \, \rho_s} \times \frac{I_1}{I_s} = k' \times \frac{I_1}{I_s} \qquad (10-15)$$

وذلك إذا كانت x_s كمية ثابتة. وعلاقة x'_1 بالكمية x_1 المطلوب تعيينها هى:

$$x_1 = \frac{x'_1}{1 - x_s} \qquad (10-16)$$

من المعادلتين (10-15)، (10-16) نحصل على:

$$x_1 = \frac{k'}{1-x_s} \times \frac{I_1}{I_s} = k \, \frac{I_1}{I_s} \qquad (10-17)$$



أى أنه إذا أضيف المعيار الداخلى بنسبة ثابتة x_s فإن منحنى تغير تركيز المكون رقم 1 مع النسبة I_1/I_s يكون خطا مستقيما كما فى شكل (١٠-٤).

١٠-٢-٦ طريقة المقارنة المباشرة Direct Comparison Method

طريقة المقارنة المباشرة لا تتطلب وجود مادة نقية من المكون المراد تعيين نسبته فى العينة ولكنها تتطلب معرفة التركيب البلورى لمكونات العينة.

نفترض أن العينة تحتوى على مادتين لهما نفس التركيب الكيماوى ولكن ليس لهما نفس التركيب وأنه يصعب العثور على المادة التى يراد تعيين نسبتها فى المخلوط فى صورة نقية فإنه يمكن اتباع الطريقة الآتية:

بالرجوع لمعادلة شدة أشعة الحيود (10-1) يمكن تعريف القيم k_2، R كالآتى:

$$k_2 = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r}\right)\left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi}\right)^2 \frac{e^4}{m^2}\right] \qquad (10-18)$$

$$R = \left(\frac{1}{V^2}\right)\left[|F|^2 p\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}\right)\right]\left(e^{-2M}\right) \qquad (10-19)$$

وبذلك يمكن كتابة معادلة الشدة كالآتى:

$$I = \frac{k_2 R}{2\mu} \qquad (10-20)$$

حيث k_2 كمية ثابتة لا تعتمد على نوع وكمية المادة فى العينة، R كمية تعتمد على θ، $hk\ell$ ونوع المادة.

المعادلة (10-20) يمكن كتابتها لأى انعكاس من المادة الأولى كالآتى:

$$I_\gamma = \frac{k_2 R_\gamma C_\gamma}{2 \mu m} \qquad (10-21)$$

وأى انعكاس من المادة الثانية..

$$I_\alpha = \frac{k_2 R_\alpha C_\alpha}{2 \mu m} \qquad (10-22)$$

وبقسمة المعادلتين نحصل على:

$$\frac{I_\gamma}{I_\alpha} = \frac{R_\gamma C_\gamma}{R_\alpha C_\alpha} \qquad (10-23)$$

أى أن قيمة C_γ/C_α يمكن الحصول عليها من قياس I_γ/I_α وحساب R_γ ، R_α وحساب هذه القيم يتطلب معرفة التركيب البلورى والجزيئى وأبعاد الوحدة البنائية لكل من المادتين وبعدها يمكن حساب C_γ وذلك بالأخذ فى الاعتبار العلاقة. . .

$$C_\gamma + C_\alpha = 1 \qquad (10-24)$$

وهذه العملية يمكن إجراؤها لأكثـر من انعكاس لكل مادة وأخذ المتوسط وإذا كانت العينة تحتوى على ثلاث مكونات فإن العلاقة (10-24) تصبح. .

$$C_\gamma + C_\alpha + C_c = 1 \qquad (10-25)$$

وعند اختيار الانعكاسات التى ستجـرى عليها قياس الشدة يراعى أن لا تكون ملاصقة لانعكاسات خاصة بمادة أخرى.

١٠-٣ تعيين إحداثيات ميلر لشكل الحيود من المساحيق :

Indexing of Powder Patterns

من قيـاسات زاوية براج θ للانعكاسات من عـينة على شكل مســحوق وإذا كانت أبعاد الوحدة البنائيـة معروفة فإنه يمكن بطريقة بسيطة تعـيين إحداثيات ميلر وإن كانت الحسابات تكون طويلة فى حالة الفصائل systems ذات التماثل المنخفض.

أما إذا كانت أبعاد الوحدة البنائية غير معروفة فإن تحديد إحداثيات ميلر يكون أكثر صعوبة، وفى هذه الحالة يجب أن نلجأ إلى تكنيك المحاولة والخطأ λ ، وإذا كان النظام البلورى هو النظام المكعـبى، كمـا فى حالة كلوريد الصوديوم فـإنه يكون من السهل تعيين إحداثيات ميلر لكل الانعكاســات وحساب طول محور الوحدة البنائية. ومع زيادة حجم الوحدة البنائية يصبح شكل الحيود أكثر تعقيدا إلا أنه دائما يكون من الممكن تعيين إحداثيات ميلر للانعكاسات فى حالة النظام المكعبى.

أشكال الحيود من المواد التى تتبع النظم وحيدة المحور uniaxial وهى الرباعى والثلاثى والسداسى تكون أكثر صعوبة، ولكن يكون دائما من الممكن الوصول لمعرفة إحداثيات ميلر ولكن الحيود من البلورات ذات النظام المعينى القائم orthorhombic تكون معقدة للغاية خاصة إذا كان أحد المحاور كبيرا.

وفى حالة النظام أحادى الميل وثلاثى الميل monoclinic & triclinic تكون هذه العملية مستحيلة نتيجة كثرة عدد المتغيرات فى أبعاد الوحدة البنائية إلا إذا كانت هذه الأبعاد صغيرة جدا (انظر تذييل ٤).

١٠-٣-١ تعيين الإحداثيات فى حالة معرفة أبعاد الوحدة البنائية:

فى حالة معرفة أبعاد الوحدة البنائية تكون هناك ثلاث مراحل لتحديد إحداثيات ميلر للانعكاسات.

أ – استنباط زوايا براج.

ب– حساب زوايا براج لكل الإحداثيات الممكنة.

جـ– مقارنة مجموعتى النتائج السابقتين.

فى حالة النظام المكعبى:

حيث إن $\lambda=2d \sin \theta$ (قانون براج).

وحيث إن $d=a/\sqrt{h^2+k^2+\ell^2}$

$$\therefore \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4\,a^2}\left(h^2+k^2+\ell^2\right) \qquad (10-26)$$

والكمية $h^2+k^2+\ell^2$ هى كمية عددية وبذلك يكون كل المطلوب حساب الكمية $\lambda^2/4\,a^2$ وإيجاد حاصل ضرب هذه الكمية فى كل القيم الممكنة للكمية $h^2+k^2+\ell^2$.

وليس من الضرورى الوصول إلى كميات $\left(\lambda^2/4\,a^2\right)\left(h^2+k^2+\ell^2\right)$ تكون أكبر من الواحد الصحيح ثم تقارن هذه القيم مع قيم $\sin^2\theta$ المشاهدة عمليا لتحديد الانعكاسات التى ظهرت فعلا.

فى حالة النظام الرباعى والثلاثى والسداسى:

Tetragonal, Hexagonal & Trigonal

فى النظام الرباعى تكون المعادلة كالآتى:

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2}{4\,a^2}\left(h^2+k^2\right)+\frac{\lambda^2}{4\,c^2}\,\ell^2 \qquad (10-27)$$

وبفرض أن:

$$\lambda^2/4a^2 = A \quad \& \quad \lambda^2/4c^2 = C$$

فنحن نحتاج إلى كل القيم الناتجة من حاصل ضرب A فى كل القيم الممكنة للكمية h^2+k^2 وكذلك القيم الناتجة من حاصل ضرب C فى ℓ^2 وعلى سبيل المثال إذا كانت A = 0.10 ، C = 0.07 فإنه يمكن إعداد جدول كالآتى:

جدول (١-١٠)

h , k	1 , 0	1 , 1	2 , 0	2 , 1	2 , 2	3 , 0
$A(h^2+k^2)$	0.10	0.20	0.40	0.50	0.80	0.90

ℓ	1	2	3
$C\,\ell^2$	0.07	0.28	0.63

والقيم الممكنة للكمية $\sin^2 \theta$ نجدها فى الجدول الآتى:

جدول (٢-١٠)

	h , k	0,0	1,0	1,1	2,0	2,1	2,2	3,0
ℓ	0	0.00	0.10	0.20	0.40	0.50	0.80	0.90
	1	0.07	0.17	0.27	0.47	0.57	0.87	0.97
	2	0.28	0.38	0.48	0.68	0.78		
	3	0.63	0.73	0.83				

أما فى حالة النظام السداسى فنجد أن المعادلة تصبح:

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2}{3\,a^2}\left(h^2+hk+k^2\right) + \frac{\lambda^2}{4c^2}\,\ell^2 \qquad (10-28)$$

وهذه المعادلة تستخـدم أيضا فى حالة البلورات الثلاثية عند استـخدام محاور لوحدة بنائية سداسية.

فى حالة النظام المعينى القائم: Orthorhombic

فى هذه الحالة تكون المعادلة كالآتى:

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2}{4\,a^2}\,h^2 + \frac{\lambda^2}{4\,b^2}\,k^2 + \frac{\lambda^2}{4\,c^2}\,\ell^2 \qquad (10-29)$$

التى يمكن كتابتها كالآتى:

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = A\,h^2 + B\,k^2 + C\,\ell^2 \qquad (10-30)$$

ويمكن حـساب A, B, C وإعداد جـدول مثل الموضح لبلورة $Ni\,Al_3$ حيث تكون أبعاد الوحدة الـبنائية كالآتى: $a = 6.61, b = 7.36, c = 4.81$ Å وطول موجة أشعة الكوبالت k_α هى: $\lambda = 1.79$ Å.

$\therefore\ A = 0.01833 \quad , \quad B = 0.01478 \quad , \quad C = 0.0346$

وقيم Ah^2 , Bk^2 , CA^2 كما هو موضح بالجدول (١٠-٣)

جدول (١٠-٣)

h , k or ℓ	Ah^2	Bk^2	$C\ell^2$
0	0.00	0.00	0.00
1	0.0183	0.0148	0.0346
2	0.0733	0.0591	0.1386
3	0.1650	0.1330	0.3118
4	0.2933	0.2365	0.5544
5	0.4582	0.3695	0.8662
6	0.6599	0.5321	–
7	0.8982	0.7242	–
8	–	0.9459	–

من هذا الجدول يمكن حساب $\sin^2\theta_{hk\ell}$ مثال ذلك:

$$\sin^2 \theta_{200} = 0.0733$$

$$\sin^2 \theta_{210} = 0.0733 + 0.0148 = 0.0881$$

$$\sin^2 \theta_{213} = 0.0733 + 0.0148 + 0.3118 = 0.3999$$

$$\sin^2 \theta_{543} = 0.4582 + 0.2365 + 0.3118 = 1.0065$$

ومن البديهى أن الانعكاس الأخير لن يظهر.

ومن الضرورى حساب كل القيم للكمية $\sin^2\theta$ حيث إن الانعكاس يمكن أن يكون مكونا من أكثر من واحد وعلى سبيل المثال إذ كانت $\sin^2\theta = 0.1325$ فإن الانعكاس يمكن أن يكون 030 أو 220 حيث $\sin^2\theta = 0.1324$.

فى حالة النظام أحادى الميل وثلاثى الميل: Monoclinic and Triclinic

فى هذه الحالة يكون من الأفضل حساب قيم $\sin^2\theta_{hk\ell}$ من الشبيكة المقلوبة كالآتى:

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = \frac{1}{4}\left(\zeta^2_{hk\ell} + \xi^2_{hk\ell}\right)$$

حيث $\zeta_{hk\ell}$ تعطى بالمعادلة (5.2)، $\xi_{hk\ell}$ تعطى بالمعادلة (5.3).

١٠-٣-٢ تعيين الإحداثيات فى حالة عدم معرفة أبعاد الوحدة البنائية:

الطريقة التحليلية:

النظام المكعبى:

فى النظام المكعبى تكون المسافة البينيَّة بين المستويات d تساوى:

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + \ell^2} \qquad (10-31)$$

ومن قانون براج تكون قيمة d^2 هى :

$$d^2 = \lambda^2/4\sin^2\theta \qquad (10-32)$$

$$\therefore \quad \lambda^2/4\sin^2\theta = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + \ell^2}$$

$$\therefore \quad \frac{\sin^2\theta}{h^2 + k^2 + \ell^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \qquad (10-33)$$

وإذا كانت:

$$Q_{hk\ell} = \frac{1}{d^2}$$

$$\therefore Q_{hk\ell} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2+k^2+\ell^2}{a^2} = N_c\, Q_{100} \qquad (10-34)$$

حيث:

$\therefore\ Q_{hk\ell}/Q_{100} = N_c$

$\therefore N_c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, ...$

وذلك تبعا للجدول الآتى:

جدول (١٠-٤)

Nc	hkℓ	Nc	hkℓ	Nc	hkℓ
1	1 0 0	10	3 1 0	19	3 3 1
2	1 1 0	11	3 1 1	20	4 2 0
3	1 1 1	12	2 2 2	21	4 2 1
4	2 0 0	13	3 2 0	22	3 3 2
5	2 1 0	14	3 2 1	24	4 2 2
6	2 1 1	16	4 0 0	25	5 0 0;
8	2 2 0	17	4 1 0;		4 3 0
9	3 0 0;		3 2 2	26	5 1 0;
	2 2 1	18	4 1 1;		4 3 1
			3 3 0	27	5 1 1;
					333

إذا كانت أول قيمة مشاهدة عمليا هى Q_{100} فإن النسبة بين كل قيم Q, Q_1 تكون عددا حقيقيا قريبا من الأعداد الصحيحة الموضحة عاليه. .

$$Q_2/Q_1 \approx N_c$$

أما إذا كانت Q_{100} غير موجودة (نتيجة أن الانعكاس ضعيف الشدة أو أنه أحد الانعكاسات الغائبة نتيجة المجموعة الفراغية) فإن Q/Q_1 تكون قيمة حقيقية تعطى بالمعادلة:

$$Q/Q_1 = N' Q_{100}/N\ Q_{100} = N'/N$$

وحاصل ضرب هذه النسب بأحد قيم Nc المسموح بها يكون الحصول على مجموعة من القيم قريبة من الأعداد الصحيحة المتوقعة.

$$(Q/Q_1)\,N = N'$$

وتجب الإشارة إلى أن قيم N_c تعتمد على نوع الشبيكة..

المكعب البسيط (simple cubic) تكون:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16,...

المكعب متمركز الوسط (Body cantered cubic) تكون:

2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,...

المكعب متمركز الأوجه (Face cantered cubic) تكون:

3, 4, 8, 11, 12, 16, ...

المكعب الماسى (Diamond cubic) تكون:

3, 8, 11, 16, ...

ويمكن اختبار كل مجموعة على حدة فإذا لم نجد مجموعة أعداد صحيحة يمكن أن تتفق مع (10-33) فهذا يعنى أن العينة لا تتبع النظام المكعبى ويجب اختبار نظم بلورية أخرى مثل الرباعى أو السداسى أو غير ذلك.

مثال:

فيما يلى نجد مجموعة من قيم $\sin^2\theta$ تم قياسها من أحد أشكال الحيود:

ℓine	1	2	3	4	5	6	7
$\sin^2\theta$	0.140	0.185	0.369	0.503	0.548	0.726	0.861

وبقسمة كل قيم $\sin^2\theta$ على أصغر قيمة وهى 0.140 نحصل على القيم:

1 ; 1.321 ; 2.635 ; 3.592 ; 3.914 ; 5.186 ; 6.150

وبضرب هذه القيم فى العدد 3 نحصل على :

3 ; 4 ; 8 ; 11 ; 12 ; 16 ; 19

وهذا يبين أن البلورات لـهذه العينة على شكل مكعب مـتمركـز الأوجه وأن إحداثيات ميلر لهذه الانعكاسات كما هو فى الجدول التالى:

جدول (١٠-٥)

Line	$\sin^2\theta$	$N = h^2+k^2+\ell^2$	$\lambda^2/4a^2$	a(Å)	hkℓ
1	0.140	3	0.0467	3.57	1 1 1
2	0.185	4	0.0463	3.59	2 0 0
3	0.369	8	0.0461	3.59	2 2 0
4	0.503	11	0.0457	3.61	3 1 1
5	0.548	12	0.0457	3.61	2 22
6	0.726	16	0.0454	3.62	4 0 0
7	0.861	19	0.0453	3.62	3 3 1

البلورات غير المكعبة:

الطريقة التحليليـة لتعين الإحداثيات للانعكاسـات من هذه البلورات تتضمن معالجة رياضـية لقيم $\sin^2\theta$ المشاهدة عمليـا لمحاولة إيجاد علاقـات معينة بين هذه القيم، وبما أن كل نظام بلورى يـكون مميزا بعلاقات مـعينة بين هذه القيم فـإن تعيين (معرفة) هذه العلاقـة يكون الوسيلة للتعرف على النظام البلورى ومنه يمكن أن نصل إلى معرفة إحداثيات الانعكاسات.

النظام الرباعى:

فى هذا النظام لابد لقيم $\sin^2\theta$ أن تتبع العلاقة:

$$\sin^2\theta = A\left(h^2+k^2\right) + C\ell^2 \qquad (10-36)$$

حيث $A = \lambda/4a^2$ ، $C = \lambda^2/4c^2$ هى كـميـات ثابتة لـكل شكل للحيـود وتكون المشكلة هى معرفة هذه الثوابت لأن معرفتـها تقود لمعرفة أبعاد الوحدة البنائية

c،a وبالتالى حســاب إحداثيات ميلر. قـيمة A يمكن الحصول عليـها من انعكاسات من النوع h k o عندما تكون $\ell = o$ حيث تصبح المعادلة (10-36) كالآتى:

$$\sin^2\theta = A\left(h^2+k^2\right) \qquad (10\text{–}37)$$

والقيـم المسموح بـها لـ $(h^2 + k^2)$ هى .... ,1, 2, 4, 5, 8 (الجدول ١٠-٩)؛ ولذلك فإن الانعكاسات من النوع hko لا بد أن تحتوى على قيم $\sin^2\theta$ يكون بينها النسب المذكورة و A سـتكون أعداد لهـذه الانعكاسات عبارة عن أجـزاء من قيم $\sin^2\theta$ مساوية لـ ...... $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{8}$, منها:

أما C فنحصل عليها من انعكاسات أخرى حسب المعادلة (10-36) كالآتى:

$$\sin^2\theta - A\left(h^2 + k^2\right) = C\ell^2 \qquad (10\text{–}38)$$

والقيم فى الطرف الأيسر لهذه المعادلة (وهى عـبارة عن حاصل طرح كميتين) يمكن الحصول عليها بافتراض قيم لـ k،h وذلك فى محاولة للحصول على قيم $C\ell^2$ نكون بينها نسب مساوية للأعداد 1, 4, 9, 16 ... etc فإذا أمكن الحصول على هذه القيم يمكن حساب C.

النظام السداسي:

فى هذا النظام تحسب قيمة $\sin^2\theta$ بالمعادلة الآتية:

$$\sin^2\theta = A\left(h^2 + hk + k^2\right) + C\ell^2$$

حيث $A = \lambda^2/3\,a^2$ ، $C = {}^2/4\,c^2$

والقيم المسموح بها للكمية $h^2+ hk+ k^2$ موضحة بالجدول التالى:

جدول (١٠-٦)

h k ℓ	$h^2 + hk + k^2$	h k ℓ	$h^2 + hk + k^2$
1 0 0	1	1 2 0	7
1 1 0	3	3 0 0	9
2 0 0	4	2 2 0	12
		3 1 0	13

وهى الأعداد ... ,1, 3, 4, 7, 9, 12, 13 (انظر جدول ١٠-١٠).

طريقة تعيين الإحداثيات للانعكاسات يمكـن توضيحها بالمثل التالى وهو لشكل الحيود من مادة الزنك.

١- نقوم بقسمة قيم $\sin^2\theta$ على الأعداد ... ... ,1, 3, 4

٢- نفحص القيـم (جدول ١٠-٧) للبحث عن قيم تكون مـتساوية وفى هذه الحالة نجد القـيمتين 0.111، 0.112 أكثر القـيم تقاربا، وعلى هذا يمكن افتراض أن الانعكاسين رقمى 2، 5 من النوع h k o.

٣- نحدد قيم A بالعدد 0.112 وهذا يعنى أن الانعكاس رقم 2 هو 100.

٤- حيث إن قـيمة $\sin^2\theta$ للانعكاس رقم 5 لها قـيمة قريبـة جدا من ثلاثة أضعاف تلك الخاصة بالانعكاس رقم 2 فإن هذا يعنى أن الانعكاس رقم 5 لا بد وأن يكون هو الانعكاس 110.

٥- لاستنتاج قيمة C يجب أن نستخدم المعادلة:

$$\sin^2\theta = A\left(h^2 + hk + k^2\right) = C\ell^2$$

ولهذا نقوم بطرح من كل قيمة لـ $\sin^2\theta$ الكميات الآتية:

A (=0.112) ; 3A (=0.33) ; 4A (=0.448) etc

ثم نفحص القيم المتبقية بعد الطرح بحثا عن قيم تكون متناسبة مع الأعداد ... ,1, 4, 9, 16 والجدول (١٠-٧) يوضح أنه توجد أعداد قريبة جدا من هذه النسب هى الأعداد الآتية:

0.024 , 0.097 , 0.221 , 0.390

تبعا لذلك سنحدد تساوى القيم الآتية:

$$0.24 = C(1)^2 \quad ; \quad 0.097 = C(2)^2$$

$$0.221 = C(3)^2 \quad ; \quad 0.390 = C(4)^2$$

وهذا يعطينا قيمة C مساوية للكمية 0.024 ويعرف الانعكاس الأول على أنه 002 والانعكاس رقم 6 على أنه 004، وحيث إن الانعكاس رقم 3 تكون قيمة $\sin^2\theta$ له مساوية لمجموع A، C لذلك فإن إحداثياته ستكون 1 0 1.

وبالمثل الانعكاسين 4 ، 5 تكون إحداثياتهما هى 1 0 2 ، 1 0 3 بالترتيب.

جدول (١٠-٧)

الانعكاس	$\sin^2\theta$	$\frac{\sin^2\theta}{3}$	$\frac{\sin^2\theta}{4}$	$\frac{\sin^2\theta}{7}$	$h\,k\,\ell$
1	0.097	0.032	0.024	0.014	
2	0.112*	0.037	0.028	0.016	1 0 0
3	0.136	0.045	0.034	0.019	
4	0.209	0.070	0.052	0.030	
5	0.332	0.111*	0.083	0.047	1 0 0
6	0.390	0.130	0.098	0.056	

جدول (١٠-٨)

الانعكاس	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta - A$	$\sin^2\theta - 3A$	$h\,k\,\ell$
1	0.097			0 0 2
2	0.112	0		1 0 0
3	0.136	0.024		1 0 1
4	0.209	0.097		1 0 2
5	0.332	0.221		1 1 0 , 1 0 3
6	0.390	0.278	0.054	0 0 4

النظام المعينى القائم:

فى هذا النظام تكون معادلة $\sin^2\theta$ كالآتى:

$$\sin^2\theta = Ah^2 + Bk^2 + C\ell^2$$

وعملية تحديد الإحداثيات تكون معقدة ذلك لأنه يكون المطلوب تعيين ثلاثة ثوابت هى A، B ، C والخطوات المتبعة تكون طويلة لدرجة كبيرة يصعب شرحها فى هذا المجال.

وعلى أية حال فإنه قد أمكن تحديد إحداثيات ميلر للانعكاسات فى أشكال حيود كثيرة تابعة للنظام المعينى القائم.

النظام أحادى الميل وثلاثى الميل:

هذه النظم تتضمن أربعة أو ستة ثوابت يجب تعيينها أولا، ومثل هذه الأشكال للحيود نادرا ما أمكن تعيين إحداثيات انعكاساتها إلا بمعاونة الحاسب الآلى (انظر تذييل ٤).

جدول (١٠-٩)
جدول يوضح قيم N فى حالة النظام الرباعى $(NT= h^2+ k^2)$

N	h k	N	h k
1	1 0	16	4 0
2	1 1	17	4 0
4	2 0	18	3 3
5	2 1	20	4 2
8	2 2	25	0 5
9	3 0	26	5 1
10	3 1	29	5 2
13	3 2	32	4 4

جدول (١٠-١٠)
جدول يوضح قيم N فى حالة النظام السداسى للانعكاسات h k o

$$N_H = h^2 + hk + k^2$$

N	h k	N	h k
1	1 0	1 9	3 2
3	1 1	2 1	4 1
4	2 0	2 5	5 0
7	2 1	2 7	3 3
9	3 0	2 8	4 2
12	2 2	3 1	5 1
13	3 1	3 6	6 0
16	4 0	3 7	4 3

أسئلة على الفصل العاشر :

١- عرِّف ما يأتى:

أ - معامل الامتصاص للخليط.

ب- معامل التضاعف.

جـ- ملف بيانات الحيود من المساحيق.

٢- اشرح باختصار طريقة المقارنة المباشرة للتحليل الكمى.

٣- احسب قيم $hk\ell , 2\theta$ للخطوط الثلاثة الأولى (التى تكون قيم 2θ لها أقل القيم) لشكل الحيود من المسحوق لمادة تكون مواصفات الوحدة البنائية لها كالآتى:

أ - شكل الوحدة مكعبى بسيط له البعد $a = 3.0$ Å

ب- شكل الوحدة رباعى بسيط له الأبعاد $c = 3.0$ Å $a = 2.0$ Å

جـ- شكل الوحدة رباعى بسيط له الأبعاد $c = 2.0$ Å $a = 3.0$ Å

❁ ❁ ❁ ❁ ❁

١١-١-١ تعيين التركيب الجزيئى باستخدام الحيود من المساحيق:

مع أن الاستخدام الشائع للحيود من المساحيق هو التعرف على المواد بما يعرف بتكنيك بصمة الإصبع Fingerprinting technique إلا أنه يوجد حاليا تكنيك لدراسة تفصيلية لشكل الحيود للحصول على بيانات شبيهة بتلك التى نحصل عليها من البلورات الأحادية ونتيجة لذلك فإنه يمكن تعيين التركيب، وفى بعض الأحيان يكون فى الإمكان أيضا الوصول إلى تدقيق باستخدام معاملات التذبذب الحرارى (anisotropic temperature factors).

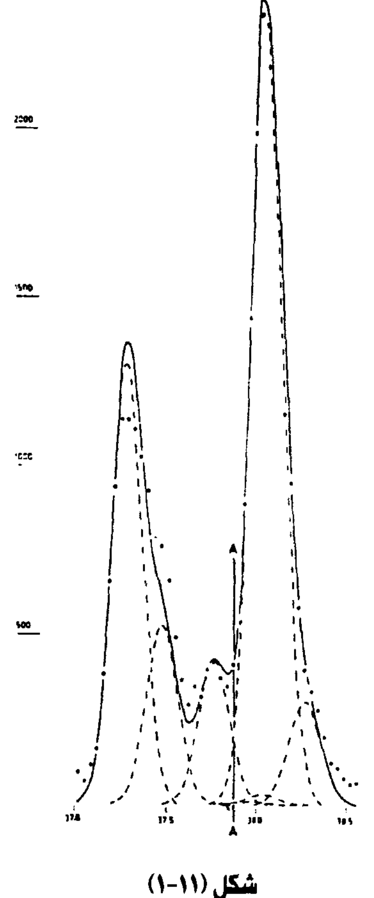
واستخدام الحيود من المساحيق رغم صعوبة الوصول إلى نتائج موثوق بها خاصة فى حالة الجزيئات الكبيرة إلا أنه يمكن أن يكون له أحد المميزات حيث إنه يعطينا إمكانية الدراسة فى مدى أكثر من درجات الحرارة والضغط وهو كذلك يعتبر مناسبا لدراسة التغير الطورى phase transformation.

المبدأ الأساسى يكون بتجميع بيانات الحيود من المواد عديدة التبلور بطريقة المسح خطوة خطوة باستخدام جهاز الحيود من المساحيق أى قياس شدة الانعكاس لفترة زمنية محددة أثناء دوران العينة من موضع لآخر حيث تتغير قيم كل من θ، 2θ وبعد ذلك يتم تعيين إحداثيات ميلر لكل الانعكاسات التى تظهر فى شكل الحيود كله حيث يتم تعيين أبعاد الوحدة البنائية بدقة، ولأنه من الصعب تقدير الأخطاء فى قياس زوايا الحيود وكذلك نتيجة تزاحم الانعكاسات فوق بعضها شكل (١١-١) فإن عملية تحديد إحداثيات ميلر تكون عملية صعبة خاصة فى حالة البلورات التى يكون حجم الوحدة البنائية كبيرا وكذلك فى حالة البلورات ذات التماثل

الضعـيف، وفى الوقت الحالى توجـد طرق كثـيرة لهذا الغرض باستـخدام برامج على الحاسب الآلى وهى غالبا ما تعطى أكثر من إجابة ولذلك يستخدم ما يسمى رقم الجدارة (Figure of merit) للتفرقة بين الحل الصحيح وغير الصحيح.

بعـد الوصول لهـذه المرحلة نتبـعهـا بمرحلة أخـرى وهى دراسة الانعـكاسات الغـائبـة بانتظام وذلك لتحديد المجموعـة الفراغية وإذا كان بإمكاننا معرفة شكل التركيب (حتى لو كان غير دقيق) فإنه عند هذه المرحلة يمكن مـقارنة شـدة الانعكاسات y_{io} المقـاسـة عمليـا بقـيم y_{ic} التى تم حـسابهـا باستخدام طريقة ريتفيلد Rietveld.

وجدير بالذكـر الإشارة إلى أن نجـاح طريقة ريتفيلد يعتمد على إمكانية قياس شدة الانعكاسات الفردية وفصل الانعكاسات المتراكـمة فوق بعضها؛ ولذلك يفضـل استخـدام مصادر الأشـعة السـينية الصادرة من السينكروترون (انظر تذييل ٦).



شكل (١١-١)

١١-١-٢ تدقيق ريتفيلد: Rietveld Refinement

طريقة ريتفيلد فى جوهرها ما هى إلا تدقيق بيانات حيود الأشعة السينية بطريقة المربعات الصغـرى بحيث تصبح الفروق بين قـيم شدة الأشعة المقاسـة عمليا $y_{i\,obs}$ وتلك المحسـوبة باستخدام شكل لـلجسم المحدث للتشـتيت $y_{i\,calc}$ أقل ما يمكن، وفى هذه الطريقة تعطى قيم لثقل هذه الفروق الفردية متناسبة مع مقلوب هذه الفروق يفترض فى هذه الطريقـة أن المادة عديدة التبلور متكونة من عدد كـبير من البلورات المثالية وأن العينة لا تعانى من وجود اتجاه مفضل preferred orientation.

وتبعا لريتفيلد يعرف معامل المقياس كالآتى:

$$s = \sum \omega_i \left|Y_{i\,o} - Y_{i\,c}\right|^2 \qquad (11-1)$$

حيث ω_i هو الثقل المناسب ويعطى بالمعادلة:

$$(\omega_i)^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ih}^2 \qquad (11-2)$$

σ_{ip} هو الانحراف القياسى satndard deviation الخاص بشدة الأشعة عند القمة (وهو فى المعتاد يعتمد على حسابات إحصائية)، σ_{ib} هو ذلك الخاص بشدة الأشعة الخلفية (back ground)، y_{ic} هو مجموع المساهمات من انعكاسات براج المجاورة بالإضافة للشدة الخلفية.

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta \theta_{ik}) + y_{ib} \qquad (11-3)$$

حيث s هو معامل القياس scale factor.

L_k هو معامل لورنتز والاستقطاب للانعكاس k ، F_k هو معامل التركيب، m_k هو معامل التضاعف (multiplicity factor).

$$\Delta \theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k \qquad (11-4)$$

حيث $2\theta_k$ هو الموقع المحسوب لقمة براج بعد إجراء التصويب (الخاص بالنقطة الصفرية لكشاف الأشعة) عليه، $G(\Delta\theta_{ik})$ هى دالة الشكل الجانبى للانعكاس (reflection profile function).

المتغيرات التى يجب ضبطها بعملية التدقيق تشمل أبعاد الوحدة البنائية ومواقع الذرات والمتغيرات الحرارية والمتغيرات التي تعرِّف الدالة G ، y_{ib} .

وتعيين نموذج دقيق لدالة الشكل الجانبى $G(\Delta\theta_{ik})$ هو أحد الأشياء الأساسية فى حالات دراسة شكل الحيود سواء كان ذلك للقمم المفردة أو للشكل كله كما فى حالة ريتفيلد، وقد أصبح ذلك حقيقة واضحة فى الوقت الحاضر حيث أصبح من الممكن الحصول على التفاصيل فى شكل الحيود باستخدام الأجهزة الحديثة، فشكل الحيود يعتمد على متغيرات عديدة مثل مصدر الأشعة وشكل العينة ونوع المكشاف. وتبعا لذلك فإنه توجد اختيارات كثيرة لشكل دالة الحيود هى:

١- فى حالة إذا كان شكل الحيود يتبع توزيع جاوس (Gaussian). .

$$\frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi}\, H_k} \exp(-C_0 X_{ik}^2)$$

٢- فى حالة إذا كان شكل الحيود Lorentzian . .

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K}(1+C_1X_{ik}^2)^{-1}$$

٣- فى حالة إذا كان شكل الحيود modif. 1 Lorentzian . .

$$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_K}(1+C_2X_{ik}^2)^{-2}$$

٤- فى حالة إذا كان شكل الحيود modif. 2 Lorentzian . .

$$\frac{C_3^{1/2}}{2H_K}(1+C_3\,X_{ik}^2)^{-1.5}$$

٥- فى حالة إذا كان شكل الحيود pseudo - Voigt . .

$$\frac{\eta C_1^{1/2}}{\pi H_K}(1 + C_1\,X_{ik}^2)^{-1} + (1-\eta)\frac{C_0^{1/2}}{\pi^{1/2}H_K}\exp(-C_0X_{iK}^2)$$

with $0 \leq \eta \leq 1$

حيث . .

$$C_0 = 4\,\ell n\,2\ ,\ C_1 = 4\ ,\ C_2 = 4\left(\sqrt{2}-1\right)\ ,\ C_3 = 4\left(2^{2/3}-1\right),$$

$$C_4 = 2^{1/\beta}-1 \quad , \quad X_{ik} = \Delta\,\theta_{ik}/H_k$$

H_k هو العرض الكلى عند نصف ارتفاع القمة لانعكاس براج Full - width at half maximum (FWHM) وهذا العرض (FWHM). يكون عادة متغيرا مع زاوية التشتت حسب المعادلة . .

$$(FWHM)_G = \left(U\tan^2\theta + V\tan\theta - W\right)^{1/2} \qquad (11-5)$$

وذلك لمركبة جاوس Gaussian components.

كذلك . .

$$(FWHM)_L = (X \tan\theta + Y/\cos\theta) \quad (11-6)$$

وذلك لمركبة لورنتز . .

أما U، V، W، X، Y فهى كميات متغيرة.

أما بالنسبة للأشـعة الخلفية back ground فإنه لا توجد طريقة مـعينة للتعامل معه فهو نتيجة لعدة مصادر هى:

الحجب غير الكافى insufficient shielding

التشتت المنتشر diffuse scattering

التشتت غير الذاتى incoherent scattering

وهذه الأشعة الخلفيـة وتغيرها مع الزاوية غالبا ما تعرف بتـدقيق متسلسلة فى 2θ كالآتى:

$$y_{ib} = \sum_n b_n(2\theta_i)^n \quad (11-7)$$

حيث bn هى متغيرات خاضـعة للتدقيق حسب المعادلة (11-1) والتوافق بين النموذج المفترض والبيانات العملية للحيود تقاس بالكميات الآتية:

١- لشكل الحيود الكمية Rp تعطى بالمعادلة . .

$$R_P = \sum |y_{io} - y_{ic}| / (\sum y_{io})$$

٢- لشكل الحيود المزود بالأثقال Rwp (weighted) تعطى بالمعادلة . .

$$R_{\omega p} = \left[\sum \omega_i \, (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum \omega_i \, y_{io}^2\right]^{1/2}$$

٣- قيمة براج الكمية RB تعطى بالمعادلة . .

$$R_B = \sum |I_{ko} - I_{kc}| / (\sum I_{ko})$$

٤- قيمة جودة المطابقة (Goodness of fit) التى يجب أن تقترب من الواحد الصحيح.

$$GOfF = \sum \omega_i \left(y_{io} - y_{ic}\right)^2 / (N-P) = \left(R_{\omega p}/R_E\right)^2$$

حيث N، P هما عدد النقاط فى شكل الحيود وعدد المتغيرات التى يتم تدقيقها بالترتيب.

وأهم القيم السابق ذكرها هما قيمتى Rwp، GOFF حيث توضحان فى المقام القيم التى يجرى تصغيرها، كذلك القيمة RB لها استخدام كبير حيث إنها تعتمد على مطابقة متغيرات التركيب أكثر من متغيرات شكل الحيود.

١١-٢ قياس حجم البلورات فى المواد عديدة التبلور:

قياس حجم البلورات لعينات المواد عديدة التبلور بواسطة الأشعة السينية يعتمد على تأثيرين واضحين؛ أولهما هو الشكل العام لفيلم حيود الأشعة السينية الذى يمكن بمجرد النظر إليه تحديد إذا كانت العينة تتكون من بلورات كبيرة أو صغيرة وثانيهما هو خطوط الحيود، وقد زاد عرضها نتيجة صغر حجم البلورات عن حد معين.

الطريقة الأولى تستخدم إذا كان حجم البلورات أقل من 10^{-4} cm فى الطول والظاهرة الثانية لا تبدو واضحة إلا إذا صغر حجم الحبيبات إلى بعد يقل عن 10^{-5} cm وبذلك توجد منطقة لا يمكن قياس حجم الحبيبات فيها وهى الواقعة بين 10^{-4} cm، 10^{-5} cm ولكن بصفة عامة فإن استخدام الأشعة السينية يمكن أن يغطى منطقة تعيين حجم البلورات جيدا.

١١-٢-١ أفلام المساحيق النقطية:

نفترض أن فيلما فوتوغرافيا قد أخـذ لمادة عديدة التبلور باستخدام أشعة سينية تحتـوى على أشعة الطيف المستمر والطيف الخطى كمـا هو المعتاد، فـحجم بلورات العينة سيكون له أثر على شكـل الفيلم، وعلى سبيل المثال إذا كانت البلـورات كبيرة وكانت العـينة ثابتة فى وضـعها بالنسـبة للأشـعة الساقطة عليـها فـإنه فى هذه الحالة سنحصل على فيلم ربما يحتوى على انعكاسـات نتيجة أشعة الطيف الخطى وربما لا، ولنفتـرض أن العديد من البلـورات قد سقطت عليـها الأشـعة فإنه فـى هذه الحالة سيكون شـكل الحيود عـبارة عن أفـلام عديدة (Laue) تقع فوق بعـضهـا البعض يستحيل تفسير (معرفة) المستويات التى تُحدث هذه الانعكاسات والانعكاسات الحادثة من المستويـات نتيجة الأشعـة المميزة تكون هى الأكثـر احتمالا للظهـور حيث توجد فرصة لأن تكون المستويات فى وضع يسمح لها بانعكاس لهذه الأشعة وهى تكون لها قوة كبيرة، وكلما زاد عدد الـبلورات المعرض للأشعة يزداد عدد النقط للانعكاسات بالأشعة المميـزة ويمكن التعرف عليها بسهولة لأنهـا تقع فى مواقع خطوط المساحيق للأشعة الممـيزة أى أن الفيلم الفوتـوغرافى يصبح له شكل فيلم نقطى ولكن الخـلفية للفيلم تكون أيضا نقطية لفيلم لاوى.

وكلما أصبح حـجم البلورات أصغر تصبح مـساحة النقط أصغـر وقريبة من بعضها البـعض وبذلك تصبح خطوط المسحوق الناتج من الأشعة المميـزة أكثر تساويا فى الشدة كما تصبح الخلفية فى الفيلم أكثر تجانسا.

وإذا صغـر حجم البلورات أكـثر لا نسـتطيع بهذه الطـريقة التعـرف على أى تغيرات فى حجم البلورات وعادة تكون هذه الحدود هى حوالى 10^{-4} cm.

١١-٢-٢ طريقة تعيين حجم الحبيبات من الفيلم النقطى:

من الصعب تعيين حـجم الحبيبات من الأفلام والطريقة الأفضل كـما وضعها كلارك Clark سنة ١٩٤٠ هى بأخذ أفلام قياسية لعينات سـبق تعيين حجم الحبيبات لها بواسطة الميكروسكوب.

تؤخذ أفـلام للعينات تحت الاختبـار بواسطة نفس الجهاز ومن مظهـر الأفلام يمكن أن تكون فكرة جيدة عن حـجم الحبيبات، وهذا يصلح فـقط إذا كانت العينة

تعطينا فيلما نقطيا حيث يمكن أن تعد النقط فى الحلقـة فتدلنا على حجم الحبيبات فى العينة.

من الضرورى استخـدام نفس الجهاز للأفلام القياسية والأفـلام تحت الاختبار وحتى إذا روعى ذلك فإن النتائج التى نحصل عليها تعطينا أحيانا قيمة غير صحيحة، وهذا نتيـجة أن توزيع أحجام الحـبيبات فى العـينة غالبا مـا يكون له تأثير على شكل الفيلم (توزيع الأحجام يعنى الخلط بين حبيبات كـبيرة وصغيرة) كما أن العينات تحت المقارنة يجب أن تكون مـشابهة لتلك الصادرة من عـينات ذات حجم أقل للحبـيبات وبذا يتـضح أن هذه الطريقة بهـذه المصاعب تبـدو أنها لا تـميـّز بمقارنتـها بطريـقة الميكروسكوب.

١١-٣ زيادة العرض لخطوط الحيود من المساحيق:

The Broadening of Powder Lines

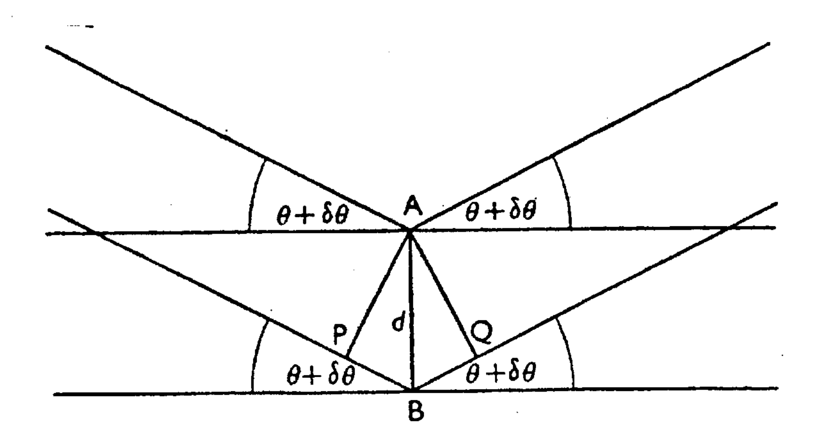
لتفهم الـسبب فى أن خطوط حيود الأشعـة السينية من المساحـيق تصبح ذات عرض أكبر من الطبيعى فى حالة البلورات صغيـرة الحجم سنعيد التفكير فى استنباط قانون براج على أن نمتد بالطريقة لتـشمل عملية التقوية غير الكاملة للمـوجات المشتتة بواسطة مستويات الشبيـكة المتتالية، فقانون براج ($2d \sin \theta = \lambda$) يتم اشتقاقه بأن نجد الظروف التى تكون فيهـا الموجات المنعكسة من كل المستويات فى البلورة مـتحدة فى الطور مع بعضها البـعض. وعلى أى حال سيكون هناك كمية محسـوسة من الأشعة مشتتة حتى لو كان القانون غير متحقق تماما (بدقة).

وفـيمـا يلى سنوضح أن الانحراف المـكن حدوثه عن تحـقيق هذا القـانون سيكون أكبر إذا كانت البلورات أصغر.

ففى حالة البلورات الصغيرة يكون الانحراف (البعد) كبير لدرجة كبيرة حتى أن الانعكاسـات تبـدو واضحـة على مـدى أوسع من الزوايا وبذلك تسـمى الخطوط: خطوطا عريضة.

* القيمة العددية للعرض يمكن استنتـاجها بطريقة بسيطة وضعها A. R. Stokes ستوكس.

نفترض شــعاعا من الأشعة السينيــة يسقط على مجموعــة من المستويات 2m بزاوية $\theta + d\theta$ حيث يتــشتت بنفس الزاوية (يتضح من الشكل أنه إذا لم يتــحقق ذلك الشرط فإنه لن يحــدث أى شعاع ضعيف مــتشتت من المستــويات الممتدة). $\delta\theta$ هى زاوية الانحراف (البعد) عن زاوية براج θ لانعكاس من مستويات الشبيكة.



شكل (١١-٢)

اشعة سينية ساقطة على مستويات شبيكة بلورية بزاوية تختلف قليلا عن زاوية براج

يتضح من الشكل (١١-٢) أن الفــرق فى المسار PBQ للموجات المشــتتة من المستويات المتعاقبة هــو $2d \sin (\theta + \delta\theta)$ وشرط التقوية الكاملة للموجات هو بالطبع $\lambda = 2d \sin \theta$. ولكن نفترض أن $\delta\theta$ لها قيمة بحيث إن المستــوى $m + 1$ يقوم بتشتيت الموجات بحيث يكــون الفرق فى الطور بين هذه الموجات والتى تتشــتت من المستوى الأول يساوى $180°$ أى أن:

$$2md \sin (\theta + \delta\theta) = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda \qquad (11-8)$$

بدلا من قانون براج..

$$2md \sin\theta = m\lambda \qquad (11-9)$$

فإذا كـانت المعادلة (11-8) صحـيحة للمـستوى الأول والمسـتوى m+1 فإنها ستكون صحيحة أيضا لأى مستويين لهما نفس الإزاحة (المسافة الفاصلة Separation) وذلك حتى المستويات 2m, m.

وعلى ذلك فإن البلورة يمكن تقسـيمها لجزئين حيث يكون التـشتت من الجزء الأول منها له فرق فى الطور يساوى 180° عن ذلك المتشتت من الجزء الثانى وبذلك يلاشى كل منهما الآخر. وقيمة الزاوية $\delta\theta$ المبين بالمعادلة (11-8)،(11-9) تكون هى القيمة المقابلة لتشتت قيمته الصفر.

وقيمة الزاوية $\delta\theta$ يمكن استنتاجـها بطرح المعادلة (11-9) من المعادلة (11-8) الذى يعطى..

$$2md \cos\theta\, \delta\theta = \lambda/2$$

أو :

$$\delta\theta = \lambda/2t \cos\theta \qquad (11\text{-}10)$$

حيث $t = 2\ md$ هى سمك البلورة. والتشتت مـن البلورة يكون أيضا مساويا للصفـر عندما تكون $\delta\theta = \lambda/\ 2t \cos\theta$، وبذلك تكون الزاوية بين الاتجاهين اللذين يكون عندهما التشتت مساويا للصفر هى $\lambda/\ t \cos\theta$.

وهذه القيمة لا يمكن اعتبارها قيـمة دقيقة فى ظل الافتراض الذى وضع عند اشتقاقها.

وباستـخدام مفهـوم الشبيكة المقلوبة (صـفحة ١٢٢) نعبـر عن العرض الزائد للانعكاسـات بأنه زيادة فى مساحـة النقطة فى الشبـيكة المقلوبة، فإذا كـانت البلورة كروية الشـكل ولها نصـف قطر t تكون كل نقطـة فى الشبـيكة المقلوبة لها نصف قطـر $\delta\theta = \lambda/t \cos\theta$.

وفى هذه الحالة تكـون المسافة من مـركز الشبـيكة فى الفراغ المقلوب مـساوية للكمية.

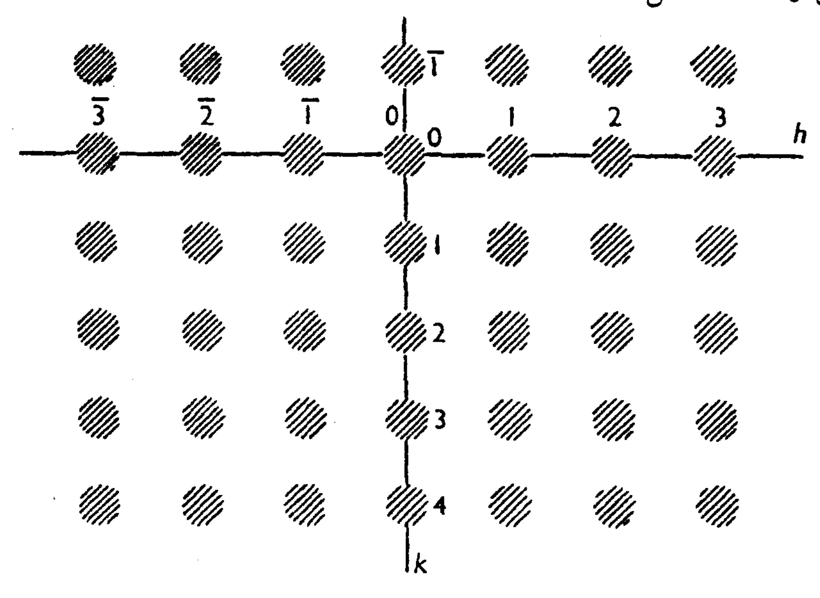
$$\lambda/d = 2 \sin\theta \qquad (11\text{-}11)$$

وبذلك يكون قطر كل نقطة فى الشـــبيكة المقلــوبة $\delta\,(2\sin\theta)$ مساويا للكمية $2\cos\theta\,\delta\,\theta$.

ومن قيمة $\delta\,\theta$ الموضحة فــيما سبق نجد أن قطر كل نقطة فى الـشبيكة المقلوبة يعطى بالمعادلة . .

$$(\lambda/t\cos\theta)\times 2\cos\theta = 2\,\lambda/t \qquad (11\text{-}12)$$

وهى قيمة لا تعتمد على θ، وعلى هذا فكل نقط الشبيكة المقلوبة تكون ذات عرض واحد. (شكل ١١-٣).



شكل(١١-٣)
مقطع فى الشبيكة المقلوبة لبلورة كروية صغيرة الحجم

١١-٣-١ تعريف عرض خطوط الحيود: Definitions of breadths

على الرغم مــن أن العــرض الزائد فى خطوط حــيــود أشــعـــة إكس يمكن ملاحظته بالعين المجردة إلا أنه يجب تعريفــه كميا، فكما هو واضح من الشكل فإن طول قاعدة الخط يصعب قياسه بدقة حيث إنه كما يبدو من الشكل فإن حدود الخط لا تبدو واضحة.

ويستخدم مفهــوم العرض عند منتصف طول القمة half peak breadth وهى المسافــة بين النقطتين التى تكون عندها الشدة لهــا نصف قيمة القــمة (شكل ١١-٤) ومع أن هذا التعريف قد استخدم كثيرا فإنه يعانى من عيب أساسى وهو أنه لا يأخذ فى الاعتبار الجزء السفلى من شكل خط الحيود line profile، وقد اقترح لاوى سنة ١٩٢٦ مــفهــوما آخــر وهو العــرض التكاملى integral breadth وهو عرض الخط باعتبار شكله له قمة مربعة الشكل حيث تكون المساحة الكلية للشكل وكذلك الارتفاع مماثلة لشكل الخط كما هو موضح بشكل (١١-٥) وتبعا لهذا التعريف يمكن الحصول على عرض الخط بقسمة المساحة الكلية على قيمة القمة لشدة الأشعة.

$$\beta = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I\,(2\theta)\, d\,(2\theta) \Big/ I_{max} \qquad (11\text{–}13)$$

شكل (١١-٤)
العرض عند منتصف ارتفاع القمة وعند قاعدتها

شكل (١١-٥)
العرض التكاملى لخط منعكس من عينة على هيئة مسحوق

١١-٣-٢ طريقة وارين لقياس العرض:

Warren's method of measurement of broadening

يجب الأخذ فى الاعتبار أنه حتى فى حالة البلورات الكبيرة المثالية (perfect) تكون الانعكاسات ذات عرض محدد وهذا يرجع لعدة أسباب هى:

١- تفرق أو تباعد الأشعة الساقطة (divergence).

٢- أبعاد العينة.

٣- العرض الطبيعى لأشعة إكس نفسها.

وتوجد صعوبات نظرية للأخذ فى الاعتبار هذه العوامل.

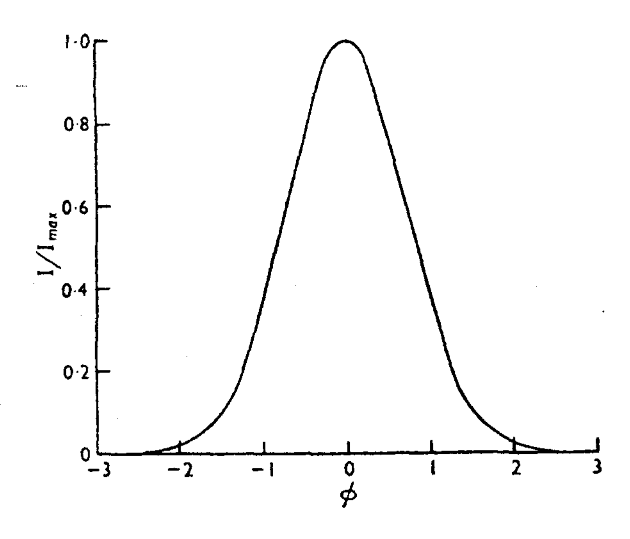
وفى سنة ١٩٤١م اقترح وارين Warren أن مربع الأجزاء من عرض الخطوط يمكن جمعها على بعضها، فإذا كان B هو العرض الكلى لخط الحيود، b هو العرض نتيجة الظروف العملية المذكورة سابقا فيكون β هو العرض نتيجة صغر حجم البلورات حيث يعطى بالمعادلة:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \qquad (11\text{–}14)$$

وإثبات هذه العلاقة يعتمد على فرضية أن توزيع الشدة على خط الانعكاس له الشكل:

$$I = I_{max} \exp\left(-\alpha\, \varphi^2\right) \qquad (11\text{–}15)$$

ويسمى منحنى الخطأ (error curve) حيث I هى شدة الأشعة المقاسة عند زاوية انحراف φ من القيمة الحقيقية للكميات θ، α هى كمية ثابتة وهذه الدالة الموضحة بشكل (١١-٦) اختيرت لأن لها القيمة العظمى عند φ = zero وتقل إلى الصفر كلما ازدادت قيمة φ، كما أنه فى طريقة إثبات العلاقة السابقة يفترض أن عناصر الانعكاسات (elements of broadening) لها أيضا هذا الشكل.



شكل (١١-٦)
منحنى الخطأ $I = I_{max} \exp(-\varphi^2)$

ومن الواضح أن العرض الطبـيعى للخط المنبعث لا يتوافق مع هذه الفـرضية ذلك لأنه يحتوى على قمتين هما α_1 ، α_2 ويجب مراعاة أن يؤخذ فى الاعتبار أن يكون B_T هو العرض المشاهد عمليا بعد تصحيحه نتيجة وجود الثنائى $\alpha_1 \alpha_2$.

وعمليا لا يمكــن اعتبار طريقة وارين يمكن تطـبيقها فى جـميع الأحوال لأن عناصر عــرض الانعكاسات (elements of broadening) لا يكون لها شكل منحنى الخطأ.

١١-٣-٣ تصحيح راشنجر لقياس عرض الخطوط لازدواج $\alpha_1\alpha_2$:

Rachinger Correction for the $\alpha_1\alpha_2$ doablet in the measurement of widths of lines

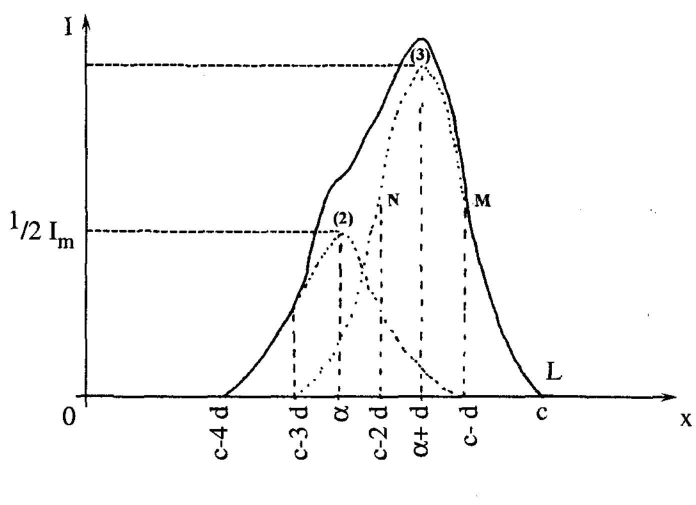
أحد الصعــوبات التى تواجه قياس عرض الخطوط هى ازدواج الخطوط نتـيجة $\alpha_1 \alpha_2$ وهذه الخطوط المزدوجة تقع فوق بعضها عندما تصبح الخطوط عريضة وتكون المشكلة هى الحصول على عرض α_1 فى وجود α_2.

والمعلومات التى يمكن الحصول عليها هى:

أ - شكل الخط المزدوج $(\alpha_2 + \alpha_1)$.

ب- البعد بين المكونين α_1 ، α_2 الذى يمكن حسابه من المسافة بين المستويات العاكسة وطول الموجتين α_1 ، α_2 والشكل الهندسى للجهاز.

جـ- نسبة شدة الخط α_1 إلى الخط α_2 الذى أمكن قياسه سابقا وهو يساوى 2 تقريبا.



شكل (١١-٧)

الشكل (١١-٧) يوضح خطين α_1 ، α_2 لأحد الانعكاسات والمحصلة أى الخط الذى يوضح $\alpha_2 + \alpha_1$.

الخطين α_1 ، α_2 يمكن تمثيلهما بالمعادلتين:

$$I\,\alpha_1 = f(x) \qquad (11\text{–}16)$$

$$I\,\alpha_2 = f\,(x-d) = \tfrac{1}{2}\ f(x) \qquad (11\text{–}17)$$

حيث d هى المسافة بينهما وذلك لأن..

$$2 = \frac{\alpha_1 \ \text{شدة المكوّن}}{\alpha_2 \ \text{شدة المكوّن}}$$

العرض التكاملى B (Intergral width) للمكوّن α_1 وهو الكمية المراد تعيينها يمكن الحصول عليها من المعادلة:

$$B = \frac{\alpha_1 \text{ المساحة المحصورة بواسطة المنحنى}}{\alpha_2 \text{ ارتفاع القمة للمنحنى}} = \frac{\int f(x)\,dx}{I_m}$$

$$= \tfrac{2}{3}\left(\frac{\alpha_1+\alpha_2 \text{ المساحة المحصورة بواسطة المنحنى المشترك}}{I_m}\right) \qquad (11\text{–}18)$$

أى أن المطلوب هو فقط قياس العرض التكاملى وذلك للحصول على I_m وأكثر الطرق استخداما لتعيين I_m هى تلك الخاصة بالعالم Brill وتلك الخاصة بـ Jones إلا أنها طرق غير دقيقة حيث إنها تفترض شكلا معينا لخط الحيود وأفضل منها طريقة الرسم التى باستخدامها يمكن تعيين I_m وكذلك فصل الأزواج α_1 ، α_2 تماما، وهى تتلخص فى أنه من الواضح أن شدة الانعكاس α_1 يكون مساويا للصفر عند $x = c$ وأن المنحنى α_2 تصبح قيمته صفر عند $x = c - d$ وعلى ذلك فإن المنحنى المحصل $\alpha_1 + \alpha_2$ يصبح متفقا مع المنحنى α_1 (LM) فى المدى (المنطقة) $c - d \le x \le c$ وتبعا لذلك فإنه من هذا الجزء المعلوم من المنحنى α_1 يمكن استنباط شكل الأجزاء الباقية وتكون الخطوات كما يلى:

نقسم الشكل إلى شرائح مستطيلة رأسية بحيث يكون البعد الأفقى يساوى d فيكون المحور الرأسى الأول عند $x=c$ ويمكن رسم المنحنى α_2 فى المنطقة $c - 2d \le x \le c - d$ من القطاع المحدد بالخطين $x = c - d$ ، $x = c$ (أى المنحنى LM) وذلك بتخفيض قيمة المحدد الرأسى للجزء LM بمقدار النصف ثم إزاحة هذا المنحنى مسافة d فى الاتجاه $x -$ بعد ذلك يمكن الحصول على المنحنى α_1 فى المنطقة MN بطرح المنحنى α_2 من المنحنى $\alpha_1 + \alpha_2$.

وتعاد نفس الخطوات بقسمة كل قيم المحور الرأسى على 2 وذلك للمنحنى α_1 فى المنطقة $c - 3d \le x \le c - 2d$ أى MN وإزاحة هذا المنحنى المنخفض مسافة $-d$

وبذلك يمكن الحصول على المنحنى α_2 فى هذا المدى ثم يتم الحصول على المنحنى α_1 فى المدى السابق بعــملية طرح المنحنى α_2 من المنحنى $\alpha_1 + \alpha_2$ وتعاد العــملية مرة ثانية حــتى يمكن الحصول على عملية تفريق لكــل المنحنى وعملية رسم المنحنى α_2 من المنحنى α_1 بتخفيض القــيم الرأسية للمنحنى α_1 إلى النصف واستــتباع ذلك بالإزاحة للمنحنى المنخفض مسافة d – تتم بسهولة باستخدام مسطرة مزدوجة الجدار ذات سمك d.

وبهذه الطريقــة السابقة يمكن تعــيين I_m وبالتالى العــرض التكاملى للخط α_1 ببساطة وحيث إنه أمكن تفريق الازدواج فإنه يمكن تعيين قيمة نصف العرض للخط المفرد (أى قيمة العرض عند نصف الارتفاع أو أية قياسات أخرى).

١١-٤ التحليل الالتفافى لعوامل التجهيزات المؤثرة على شكل الحيود:

Convolution analysis of the instrumental factors affecting diffraction profile

لمعرفــة تأثير أى جهاز للحــيود على قمــة الانعكاس فإن القمــة يمكن تحليلها باعتبار أن الشــكــل الجــانبــى للقمة $h(\varepsilon)$ هو عبارة عن تعانق (convolution) بين شكل الحيود النقى (pure) $f(\varepsilon)$ ودالة الأجهزة المستخدمة $g(\varepsilon)$.

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\zeta)\, f(\varepsilon - \zeta)\, d\zeta \qquad (11\text{–}19)$$

والكمية $h(\varepsilon)$ تعرف عند علماء الرياضة بأنها التعانق(fold) بين $g(\varepsilon)$ ، $f(\varepsilon)$ (انظر المثال آخــر الفصل) والدالة g تعبــر عن تأثير الأجهزة على الدالة النقــية $f(\varepsilon)$ والمتغير ε هو مقيــاس الانحراف الزاوى لأى نقطة عن القيمة النــظرية لزاوية التشتت $2\theta_0$ وهى والمتغير ζ الإضافى لهما نفس الوحدات dimensions.

١١-٤-١ تحليل فوريير لشكل الخطوط:

Fourier Analysis of Line profiles

أفضل طريقة لإجراء تصحيح لعرض الخطوط نتيجة الظروف العملية هى طريقة التحليل الالتفافى Convolution analysis وتبعا لهذه النظرية فـإن لأى جهاز للحيود دالة $g(\varepsilon)$ حيث يمكن تحويل الشكل النقى لخطوط الحيود $f(\varepsilon)$ إلى الشكل $h(\varepsilon)$ المشاهد عمليا حسب المعادلة:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\zeta)\, f(\varepsilon - \zeta)\, d\zeta \qquad (11\text{–}20)$$

وهذه المعادلة يمكن كتابتها بالشكل:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\zeta)\, g(\varepsilon - \zeta)\, d\zeta \qquad (11\text{–}21)$$

فى البدايات تمكن جونز Jones من إثبات أن مثل هذه المعـادلة تعطى العلاقة بين شكل الخط النقى pure diffraction maximum وشكل الخط الذى نحصل عليه عمليا، ثم أوضح كل من shull، stokes، Paterson كيف أن الدالة $f(\varepsilon)$ يمكن الحصول عليها من الـدوال المقاسة عمليا $g(\varepsilon)$، $h(\varepsilon)$ باستخدام نظرية تحويلات فوربير Fourier transform كالآتى:

نفترض أن الدوال $h(\varepsilon)$ ، $g(\varepsilon)$ ، $f(\varepsilon)$ يمكن تمثيلها بمتسلسلة فوريير:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\zeta)\, e^{-2\pi i \varepsilon \zeta}\, d\zeta \qquad (11\text{–}22)$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\zeta)\, e^{-2\pi i \varepsilon \zeta}\, d\zeta \qquad (11\text{–}23)$$

$$h(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\zeta)\, e^{-2\pi i \varepsilon \zeta}\, d\zeta \qquad (11\text{–}24)$$

فى هذه المعادلات تكون المعـاملات F, G, H هى تحويلات فـورير Fourier transforms للمتغيرات f, g, h ويمكن أن تعطى بمعادلات كالمعادلة الآتية:

$$F(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon)\, e^{2\pi i \varepsilon \zeta}\, d\varepsilon \qquad (11-25)$$

وغيرها.

وبالتعـويض عن f، g، h من المعـادلات (11-22), (11-23), (11-24) فى (11-20) نحصل على..

$$F(\zeta) = {H(\zeta)}/{G}\,(\zeta) \qquad (11-26)$$

التى تعطينا للمعادلة (11-22) القيمة..

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)}\, e^{-2\pi i \varepsilon \zeta}\, d\zeta \qquad (11-27)$$

وهذا التكامل يجعل من الممكن حساب شكل الحيود النقى f من معرفة تحويل فورير لكل مـن الدوال المقاسة h، g ، ويمكن استبـدال شكل التكامل فى المعادلة بالشكل الأسى حيث يكون أكثر عمومية للسماح له بأن يجرى التكامل على الدوال المتماثلة وغير المتماثلة.

وتبعا لطريقة ستوكس Stokes' method يتم استبدال التكامل بالتجميع كما تغير حدود ε من ∞ ± إلى $\pm \varepsilon_m$ وهى النهاية الصـغرى للمتغـير ε حيث يحـدث للقيم الأبعد فيـها أن تقل شدة الأشعـة إلى قيمة شـدة الخلفية back ground وعلى هذا يمكن كتابة (11-27) كالآتى:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\zeta} \frac{H(\zeta)}{\varepsilon_m G(\zeta)}\, e^{-2\pi i \varepsilon \zeta/\varepsilon_m \Delta\zeta} \qquad (11-28)$$

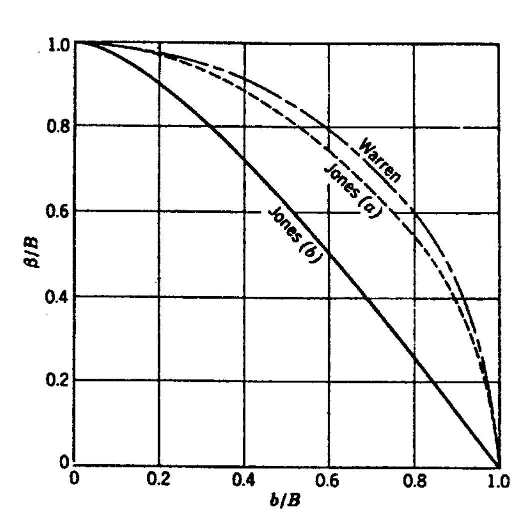
١١-٤-٢ طريقة جونز Jones لقياس عرض الانعكاسات:

اقترح جونز Jones طريقة أخرى لتصحيح عرض الانعكاسات نتيجة وجود عرض لها أصلا يعتمد على الظروف العملية إلا أنها ليست بالدقة التى تتناولها طريقة تحويل فورير ولكنها تعتبر طريقة سريعة، فقد أثبت جونز أن كل قيم العرض التكاملى B ، β ، b تخضع للعلاقة:

$$\frac{f(\varepsilon)\ \text{عرض}}{h(\varepsilon)\ \text{عرض}} = \frac{\beta}{B} = \frac{\int f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int g(\varepsilon)\, d\varepsilon} \qquad (11\text{–}29)$$

$$\frac{g(\varepsilon)\ \text{عرض}}{h(\varepsilon)\ \text{عرض}} = \frac{b}{B} = \frac{\int f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int f(\varepsilon)\, d\varepsilon} \qquad (11\text{–}30)$$

والدالة $g(\varepsilon)$ تكون غير متغيرة فى حالة ثبات الظروف العملية التى تجرى عندها التجربة؛ ولذلك يمكن تعيينها بقياس توزيع شدة الانعكاس لمادة يكون حجم بلوراتها كبيرا وبذلك تكون انعكاساتها لا تحتوى على عرض زائد، وقد أجرى جونز الحسابات على خط الانعكاس عند زاوية $\theta = 80°$ حتى يكون الخطان $k\alpha_1$ ، $k\alpha_2$ منفصلين تماما، وبالنسبة للدالة $f(\varepsilon)$ فقد استخدم جونز المعادلة $1/(1+k^2\varepsilon^2)$ للتعبير عن توزيع حجم البلورات فى العينة وقام بحساب المعادلتين (11-29), (11-30) لمدى واسع من حجم البلورات وذلك بتغيير العرض لشكل الانعكاس $f(\varepsilon)$ حيث حصل على المنحنيات b, a شكل (١١-٨) التى تعطى العلاقة بين β/B، b/B عندما



شكل (١١-٨)
منحنيات التصحيح لعرض خطوط الانعكاسات نتيجة لعوامل التجهيزات العملية

تكون $f(\varepsilon)=e^{-k^2\varepsilon^2}$ ، $f = 1/(1+k^2\varepsilon^2)$ بالترتيب كما يوضح الشكل طريقة وارين Warren برسم المعادلة (11-14) فى شكلها:

$$\beta/B = \sqrt{1 - b^2/B^2} \qquad (11-31)$$

ويوضح الشكل (١١-٨) أن المنحنيات لا تختلف عن بعضها كثيرا حيث (وهو شيء متوقع) أن(ε) g تبعا لطريقة Jones قريبة من توزيع جاوس Gaussian كما أن f (ε) فى الطريقتين تتبع توزيع جاوس.

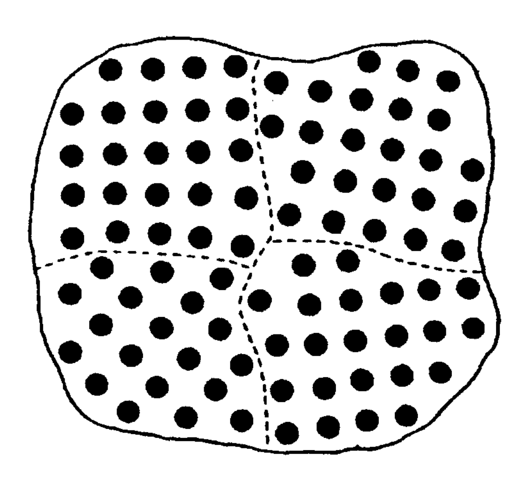
١١-٥ التطبيقات العملية لقياس عرض الانعكاسات :

١١-٥-١ حجم البلورات الظاهرى: Apparent crystal size

يستخدم عرض خطوط أشعة الحيود كثيرا لتعيين حجم البلورات وهنا يجدر بنا الإشارة إلى أن الكمية التى تعين بهذه الطريقة هى حجم البلورات وليس حجم الحبيبات حيث إن الحبيبة الواحدة يمكن أن تحتوى على عدة بلورات (شكل ١١-٩).

$$t = k\,\lambda/\beta \cos\theta \qquad (11-32)$$

وقد قام كثير من العلماء بتقدير قيمة k حيث أعطيت قيما كثيرة كلها تقارب الواحد الصحيح (k= 0.89 أو 1.0747 أو 0.92 أو 0.94) ولذلك سميت قيم t التى نحصل عليها من المعادلة بالحجم الظاهرى للبلورات.



شكل (١١-٩)
اوضاع الذرات فى حبيبة تتكون من اربع بلورات صغيرة

١١-٥-٢ العيوب التركيبية: Structural Faults

إن وجـود العيـوب فى البلورات على مسـتـوى الذرات يمكن أن يؤدى إلى وجود عرض زائد لبـعض الانعكاسات وقياس هذا العرض للخـطوط المختلفة يمكن أن يعطينا معلومات عن نوع هذه العيوب وتعدد حدوثها.

وقياس عـرض الانعكاسات يعتبر ذا أهـمية أيضا فى دراسة المعـادن المعرضة للتـشغـيل على البـارد cold worked metals فـمع أنه من المفـترض أن عـرض الانعكاسات الحـادث هو بالدرجة الأولى نتيـجة صغر حـجم البلورات الذى يحدث للمعادن بعد تشـغيلها على البارد فإن التجارب العمليـة تشير إلى أن العرض الزائد للانعكاسات هو نتـيجة لحدوث تشوهات فى الشـبيكة البلورية وهو ما يســمى أحيانا بالانفعال الميكرونى micro strain والعلاقـة بين مثل هذا الانفعـال وعرض الخطوط يمكن أن نحصل عليها بتفاضل قانون براج $2d \sin \theta = \lambda$ حيث نحصل على:

$$\beta = \Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan\theta$$

وحيث إن الكمـية $\frac{\Delta d}{d}$ تحتوى على كل من انفـعال الشد وانفعـال الضغط فإن انفعال الشد يكون مساويا للمقدار $\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\Delta d}{d}$

$$\therefore \varepsilon = \frac{B}{4 \tan\theta} \qquad (11\text{–}33)$$

وعندما يكون عـرض الخطوط هو نتيجـة لعاملين هما صغـر حجم الحبيـبات والتشوه فى الشـبيكة البلورية فإن طريقة تعـيين كل منهما من قـياس عرض الخطوط يكون بأحد الطرق:

أ- طريقة العرض التكاملى:

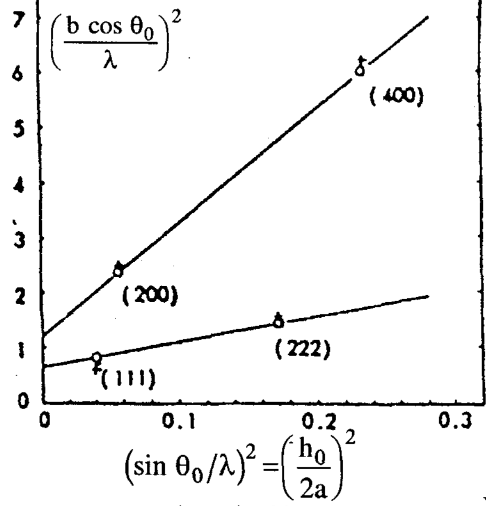
التأثير المزدوج على عرض الخطوط يعتمـد على توزيع حجم الحبيبات وكذلك على توزيع الانفعـال فإذا كان يتـبع جاوس (Gaussian distribution) فإن المعادلة تكون:

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\sigma}\right)^2 + \left(4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \qquad (11-34)$$

وإذا كان التوزيع يتبع Cauchy فإن المعادلة تكون . .

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\sigma} + 4\,\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \qquad (11-35)$$

وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2$ ، $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$ أو بين $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ ، $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ نحصل على علاقة خطية إذا كانت الانعكاسات المستخدمة تنتمى لنفس النطاق zone حيث يعطينا ميل الخط قيمة الانفعال ε وتقاطع الخط مع المحور y يعطينا 1/6 على امتداد محور النطاق (zone axis) (σ هى حجم الحبيبات عمودى على المستوى hkℓ) شكل (١١-١٠).



شكل (١١-١٠)

ب- طريقة الاختلاف:

Variance method

يعرف الاختلاف (Variance) W (2θ) فى شكل خط الانعكاس على أنه العزم الثانى حول مركز الثقل center of gravity حيث يؤخذ مركز الثقل على أنه مقياس لموقع الخط ويكون متوسط مربع الانحراف (البعد) عن مركز الثقل هو:

$$W(2\theta) = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2\, I(2\theta)\, d(2\theta)}{\int I(2\theta)\, d(2\theta)} \qquad (11-36)$$

حيث $\langle 2\theta \rangle$ هو مكان مركز التماثل الذى يعطى بالمعادلة . .

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta\, I(2\theta)\, d(2\theta)}{\int I(2\theta)\, d(2\theta)} \qquad (11-37)$$

وقد وضع ولسون Wilson افتراض أن الاختلاف (Variance) الحقيقى يمكن أن يعطى بالمعادلة . .

$$W_s = W_h - W_g \qquad (11-38)$$

حيث W_s هو الاختلاف الحقيقى True Variance .

W_h هو الاختلاف المقاس من شدة الانعكاس المشاهد عمليا .

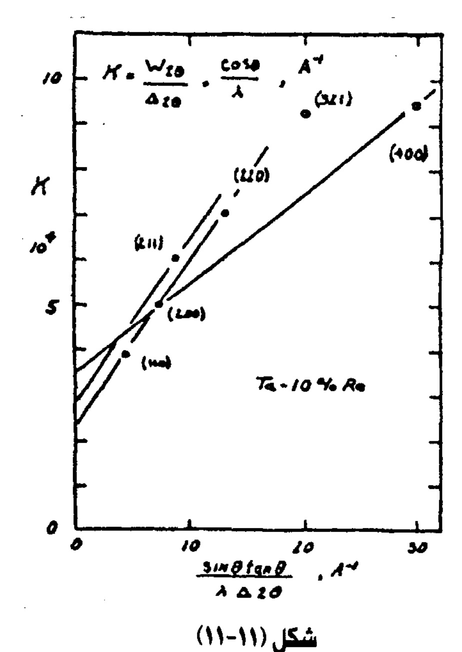
W_g هو الاختلاف نتيجة تجهيزات القياس .

والاختلاف الحقيقى هو مجموع الاختلاف نتيجة صغر حجم الحبيبات Particle size Variance والاختلاف نتيجة الانفعال Strain Variance وقد وضع ولسون المعادلة التالية :

$$W(s) = W(2\theta)\,\frac{\cos^2\theta}{\lambda^2} \qquad (11-39)$$

$$\because\ W(s) = \frac{\cos\theta\,\Delta 2\theta}{2\pi^2\,\lambda}\;\frac{1}{D_v\,(hk\ell)} + \left\langle \varepsilon_v^2 \right\rangle 4\,\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \qquad (11-40)$$

$$\therefore\ \frac{W(2\theta)\cos\theta}{\lambda\,\Delta 2\theta} = \frac{1}{2\,\pi^2\,D_v(hk\ell)} + 4\left\langle \varepsilon_v^2 \right\rangle \frac{\sin\theta\,\tan\theta}{\lambda\,\Delta\,2\theta} \qquad (11-41)$$



شكل (١١-١١)

حيث ε_v هو الاختلاف نتيجة الانفعال .

، D_v هو الاختلاف نتيجة صغر حجم الحبيبات .

وبرسم العلاقة بين $\frac{W(2\theta)\cos\theta}{\lambda\,\Delta 2\theta}$ ، $\frac{\sin\theta\,\tan\theta}{\lambda\,\Delta\,2\theta}$ نحصل على خط مستقيم حيث يكون تقاطعه مع المحور الرأسى يعطى الكمية $\frac{1}{2\pi^2 D_v(hk\ell)}$ وميل الخط مساويا للكمية $4\left\langle \varepsilon_v^2 \right\rangle$ (شكل (١١-١١).

طريقة وارين- افرباخ: Warren- Averbach Method

أوضح وارين سنة 1958 أن توزيع الطاقـة لوحدة أطوال شـعاع الحـيود الذى نحصل عليه عمليا بعد تصحيحه لتأثير التجهيزات المعملية يعطى بالمعادلة:

$$P'(2\theta) = k(\theta)\sum_{-\infty}^{\infty} n\left[\left(A_L \cos 2\pi L(s-s_0) + B_L \sin 2\pi L(s-s_0)\right)\right] \quad (11-42)$$

حيث $s = {2 \sin\theta}/{\lambda}$ ، $s_0 = {2\sin\theta_0}/{\lambda}$ ، L هى المسـافة العمـودية على مسـتوى الانعكاس $(hk\ell)$ وهى تساوى $n\,a_3$ حيث $a_3 \propto \frac{1}{d}$ ، n عدد صـحيح والدالة A_L تمثل حاصل ضرب معامل حجم الحبيبات ومعامل الانفعال أى:

$$A_L = A_L^{PF} A_L^{\varepsilon} \quad (11-43)$$

الشكل اللوغاريتمى للمعادلة (11-43) هو:

$$\ell n\, A(L) = \ell n\, A^{PF}(L) + \ell n^{\varepsilon} A(L)$$

وفى حالة البلورات المكعبة تكون:

$$\ell n\, A_L = \ell n\, A^{PF}(L) - h_0^2\left[2\pi^2 L^2\left(\langle\varepsilon_L^2\rangle - \langle\varepsilon_L\rangle^2\right)/a^2\right] \quad (11-44)$$

حيث..

$$h_0^2 = h^2 + k^2 + \ell^2 \quad (11-45)$$

ولأجل أن نعين مـعاملات فـورير A_L وتصحـيحهـا لأخطاء عرض الخطوط نتيجة التجهيزات المعملية نتبع طريقة ستوكس ونقسم القمة k_{α_1} إلى عدد من الأقسام المتسـاوية. ويراعى أن يكون المدى $(2\theta_2 - 2\theta_1)$ ثابتـا للانعكاس الواحـد لكل من الخط العريض والخط العـيارى، والانعكاسات يجب أن تصحح لعـوامل الاستقطاب والعوامل الأخرى التى تعتمد على θ الموجودة فى المعادلة (11-42) وذلك بالقسمة على..

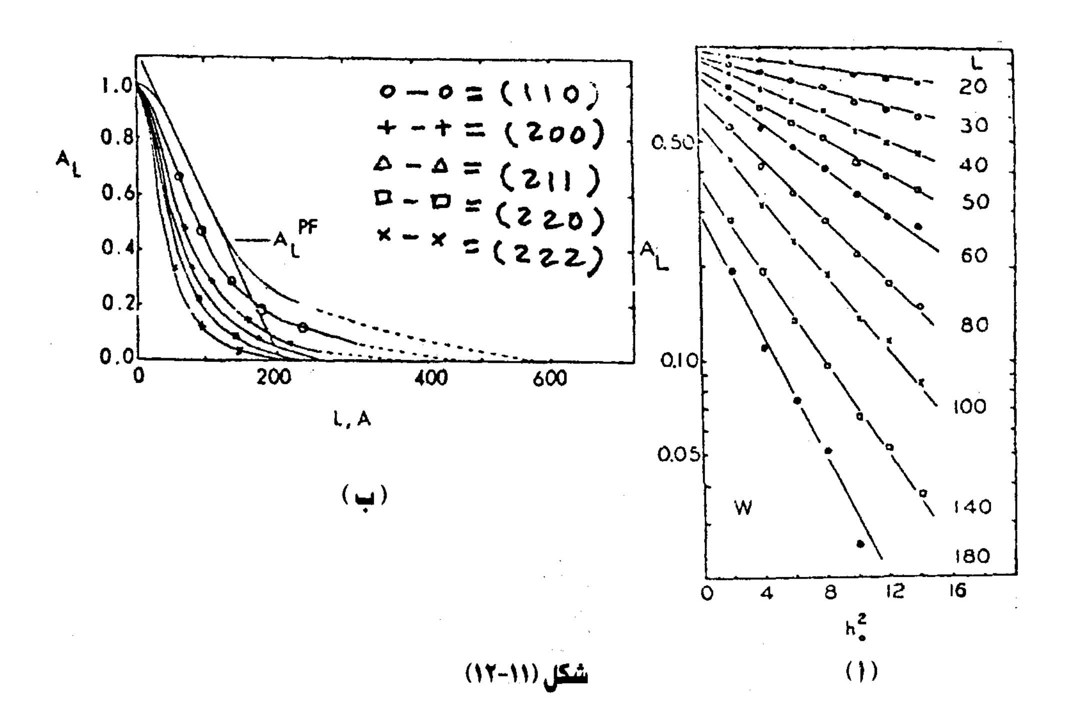
$$f\,\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$$

حيث f هو معـامل الاستطارة الذرى، θ هى موقع مـركز ثقل القـمة k_{α_1} ولفصـل معامـلات حجـم الحبيبات والانفعال للمعادلة (11-43) ترسم العلاقة بين $\ell n\ A_L$ مع h_0^2 أو العلاقة بين A (L) ، h_0^2 على ورق شبه لوغاريتمى (semi- log) شكل (١١-١٢ أ).

فإذا كـانت المادة متسـاوية الخواص فى جمـيع الاتجاهات isotropic نحصل على خط مستقيم.

وإذا كانت المادة غير ذلك anisotropic فيجب استخدام الانعكاسات من نفس النطاق (zone) وفى هذه الحالة يكون تقاطع الخط البـيانى مع المحور A(L) مسـاويا لمعامل حجم الحبيبات $A_{(L)}^{PF}$ وإذا رسمت هذه القيم كدالة للقيم L فإن ميل المماس للخط $A_{(L)}^{PF}$ مع L يكون مقياسا لحجم الحبيبات D_e (hkℓ) شكل (١١-١٢ ب).

$$1/D_e(hk\ell) = -\left[dA^{PF}(L)/dL\right]_{L=0}$$



شكل (١١-١٢)

١١-٦ اتجاه البلورات : Crystal Orientation

كل حبيبة فى مـجموعة من عينة عديدة التبلور يكون اتجاههـا البلورى مختلفا عن الحبيبة المجـاورة لها، وبالنظر للحبيبات ككل نجد أن اتجاهاتهـا إما موزعة بطريقة عشـوائية أو أن الحبيـبات تتجمع حـول اتجاه أو اتجاهات مـعينة، وأية مجمـوعة من الحبيـبات بهـذه الخاصيـة الأخـيرة يعبر عنهـا بأن لها اتجاها مـفضلا preferred orientation أو أن لهـا نسيـجا Texture وهو الذى يعـرف ببساطة علـى أنه حالة يكون فيها توزيع اتجاه البلورات غير عشوائى.

الاتجاه المـفضل هو حـالة شائعـة الحدوث فى الفلزات والسـبائك وهى تـبدو بوضوح أكثر فى الأسلاك والشرائح، وحدوث اتجاه مفضل نتيجة عمليات معينة مثل شـد الأسلاك يـسمى النسـيج التـشـويهى deformation texture وهو ناتج من أن الحبيبات فى المواد عـديدة التبلور تميل للدوران أثناء التشوه اللدن (plasic) فكل حبيبة تؤدى حركة انزلاقية ودورانية حول اتجاهاتهـا تكون غير عشوائية وإذا تعرضت المعادن لعملية تشغيل على البارد بحيث اكتسبت نسيجا تشويهيا ثم حدثت لها عملية تبلور بعد ذلك Recrystallization نتيجة تخميرها، فإن تركـيب الحبيبات الجديدة عادة يكون له أيضا اتجاه مفـضل، وغالبا ما يختلف عن السابق، ويسمى هـذا النسيج بنسيج إعادة التبلور Recrystallization texture أو نسيج التـخمر annealing texture وهو ناتج لتأثير نسـيج الوسط (المشغل على البارد) على عـملية تجمع النويات لتكوين الحبـيبات ونموها فى هذا الوسط ووجود اتجاه مفضل لا يقتـصر فقط على المعادن ولكنه موجود أيضا فى الصخور والمواد الحرارية وكذلك فى الألياف الطبيعية والصناعية والشرائح.

الحقيقة أن وجود اتجاه مفضل للحبيـبات هى قاعدة بصفة عامة وليست استثناء وتحضير مادة متعددة التبلور وتكون بلوراتها مرتبة ترتيبا عشوائيا هى عملية صعبة.

الفائدة الصناعـية لعملية الترتيـب لحبيبات بحـيث يكون لها اتجاه مفـضل (غير عشوائى) غالبا مايبدو تأثيرها واضـحا بصفة عامة على خواص المواد، وحيث إن كل البلورات الأحادية تكون غير متساوية الخواص فى جميع الاتجاهات فيكون نتيجة ذلك أن أى مادة عديدة التبلور وحبيباتها لهـا اتجاه مفضل هى أن تكون خواصها لها صفة متجهة لدرجة كبيرة أو صغيرة وهذه الخاصية ربما تكون ذات فائدة أو لا اعتمادا على استخدام المادة.

١١-٦-١ النسيج الليفى: Fibre texture

تكون البلورات المنفردة فى الأسلاك مرتبة بحيث إن نفس الاتجاه [u v w] فى معظم الحبيبات يكون متوازيا أو أقرب ما يمكن للتوازى فى اتجاه محور السلك، ولأن نسيجا مشابها يحدث فى الألياف الطبيعية والصناعية فإنه يسمى نسيجا ليفيا (يسمى محور السلك المحور الليفى) والمواد التى لها نسيج ليفى يكون لها تماثل دورانى حول محور بمفهوم أن كل اتجاهات البلورات حول هذا المحور يكون احتمال وجودها متساويا؛ ولذلك فإن النسيج الليفى يكون متوقعا فى كل مادة متكونة بواسطة قوى لها تماثل دورانى حول محور. مثال ذلك فى سلك أو قضيب مصنع بواسطة الشد drawing أو الطرق swaging أو السحب extrusion وتوجد أمثلة أقل شيوعا للنسيج الليفى وهى الموجودة فى الشرائح المتكونة بواسطة الانضغاط البسيط وفى عملية الطلاء بالكهرباء electroplating والتبخير وغير ذلك، ويكون المحور الليفى فى هذه الحالات عموديا على مستوى الشريحة وموازيا لمحور أعمدة البلورات. وقد لوحظ أن نسيج الألياف يختلف فى درجة المثالية أى فى التشتت من الاتجاه [u v w] حول محور الليفة وكل من النسيج الليفى الأوحد والمزدوج، فأسلاك الألومنيوم المسحوبة على البارد يكون نسيجها هو [1 1 1] تقريبا ولكن النحاس يكون نسيجه مزدوجا من مجموع [1 1 1]+ [1 0 0] أى أنه فى أسلاك النحاس توجد مجموعتان من الحبيبات، ويكون المحور الليفى لأحد المجموعات [1 1 1] وللمجموعة الأخرى [1 0 0].

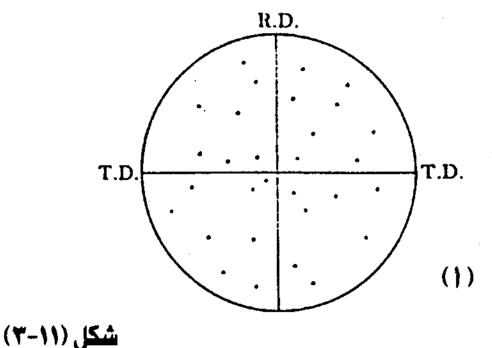
١١-٦-٢ النسيج الشريحى: Sheet Texture

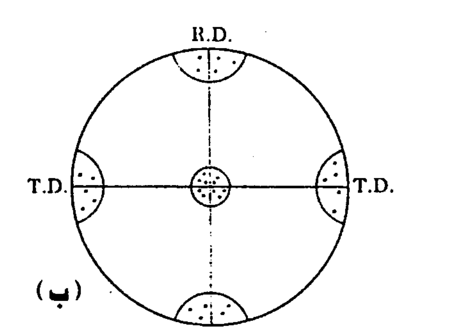
يتكون النسيج الشريحى بحيث تكون الحبيبات مرتبة بمستويات معينة (h k ℓ) موازية تقريبا لسطح الشريحة وبحيث يكون اتجاه معين [u v w] فى هذا المستوى متوازيا تقريبا مع الاتجاه الذى رققت فيه الشريحة، ولا توجد مثل هذه الحرية الدورانية لاتجاه الحبيبات الموجودة فى الأنسجة الليفية والرمز (h k ℓ) [u v w] يصف ما يسمى بالاتجاه المثالى، وبعض المعادن والسبائك يكون لها نسيج شريحى حاد جدا بحيث يمكن وصفه بذكر الاتجاه المثالى للحبيبات فيه.

١١-٦-٣ الشكل القطبى: Pole Figure

الشكل القطبى هو مسقط شكل فراغى له اتجاه محدد بالنسبة للعينة وهو يوضح تغير كثافة الأقطاب مع اتجاهها لمجموعة من مستويات البلورة، وهذه الطريقة لوصف النسيج استخدمت فى بادئ الأمر بواسطة العالم الألمانى لعلم المعادن Waver فى سنة 1924 ومعناه يمكن توضيحه بالمثال التالى:

نفترض أن عندنا شريحة من معدن ينتمى للنظام المكعبى ونفترض أن الشريحة من حبيبات كبيرة الحجم عددها عشرة فقط، فإذا أردنا تمثيل الاتجاهات لهذه الحبيبات جملة برسم أماكن الأقطاب [1 0 0] لها فى مسقط ستيروجرافى stereographic projection (انظر تذييل ٩) بحيث يكون مستوى المسقط موازى لسطح الشريحة، وحيث إن كل حبيبة لها ثلاثة أقطاب [1 0 0] فإن ذلك ينتج $3 \times 10 = 30$ قطب مرسوم على المسقط فإذا كانت الحبيبات لها اتجاهات عشوائية كليةً فإن هذه الأقطاب تكون موزعة بطريقة متجانسة فى المسقط كما هو موضح بالشكل (١١-١٣ أ) ولكن إذا كان يوجد اتجاه مفضل للحبيبات فإن الأقطاب تميل لأن تكون متجمعة مع بعضها البعض فى مساحات معينة فى المستوى تاركة مساحات أخرى بدون أقطاب.

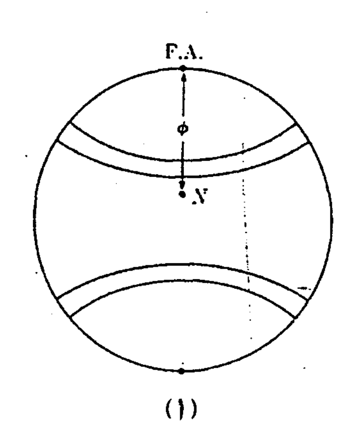


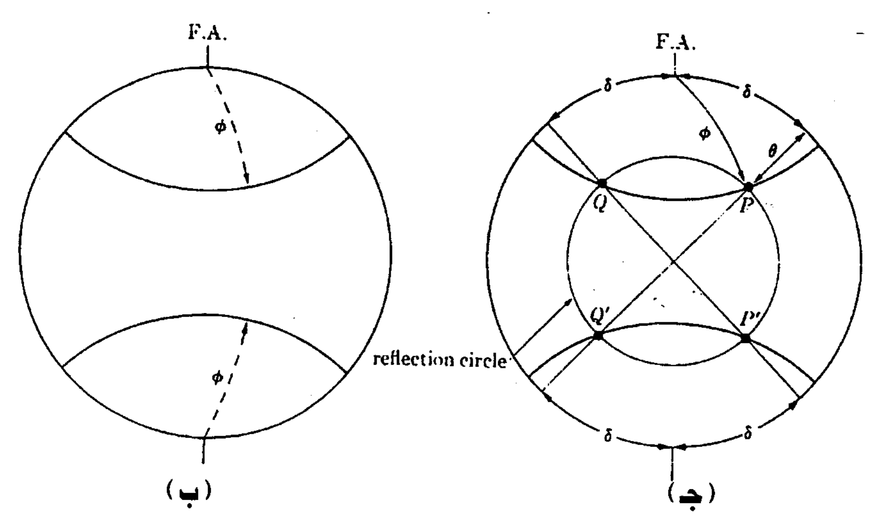


شكل (١١-٣)
الشكل القطبى لمادة على هيئة شريحة توضح
(أ) اتجاهات عشوائية (ب) اتجاه مفضل

وعلى سبيل المثال يمكن أن يكون هذا التجمع مثل الموضح بشكل (١١-١٣ب) وهذا يسمى نسيجا مكعبيا؛ لأن كل حبيبة يكون اتجاهها بحيث إن المستويات (100) تكون موازية لسطح الشريحة والاتجاه [1 0 0] يكون موازيا لاتجاه التدحرج (اللف) rolling (هذا النسيج البسيط الذى يمكن وصفه بالرمز المختصر [1 0 0](1 0 0) يتكون عادة نتيجة عملية إعادة تبلور فى معظم المعادن ذات النظام المكعبى المتمركز الأوجه).

الشكل القطبى للنسيج الليفى يكون بالضرورة له تماثل دورانى حول المحور الليفى (شكل ١١-١٤) ودرجة التشتت لهذا النسيج تعطى بالعرض الزاوى للنطاقات التى تظهر عند أماكن الأقطاب (1 1 1) والزاوية φ هى الزاوية بين المحور الليفى ومكان أى قطب N وبالنسبة للنسيج الموضح تكون النطاقات متمركزة على قيم φ التى تقاس وأسفل المسقط بالقيمة ٥٤,٧ لأن هذه هى الزاوية بين المحور [1 0 0] والأقطاب (1 1 1) الموضحة (انظر الأشكال ١١-١٥، ١١-١٦).



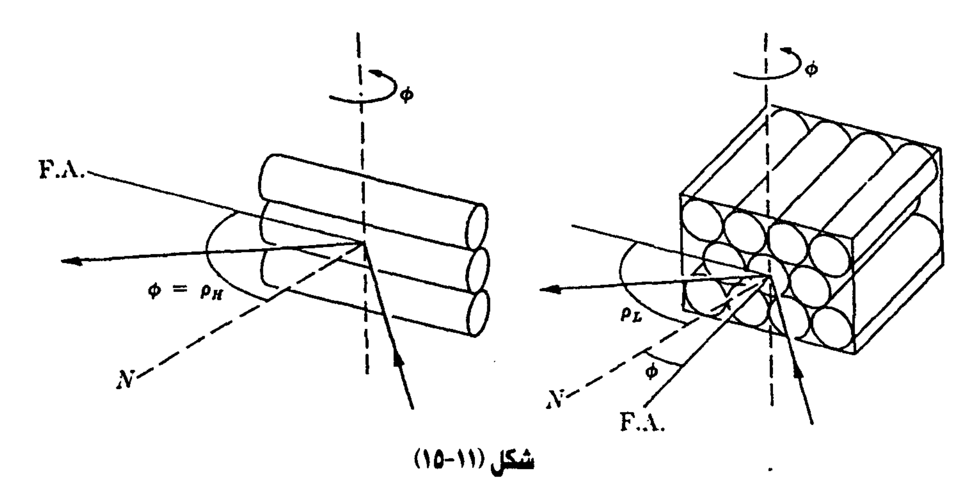


شكل (١١-١٤)

(أ) شكل قطبى لنسيج ليفى [1 0 0] غير مثالى.

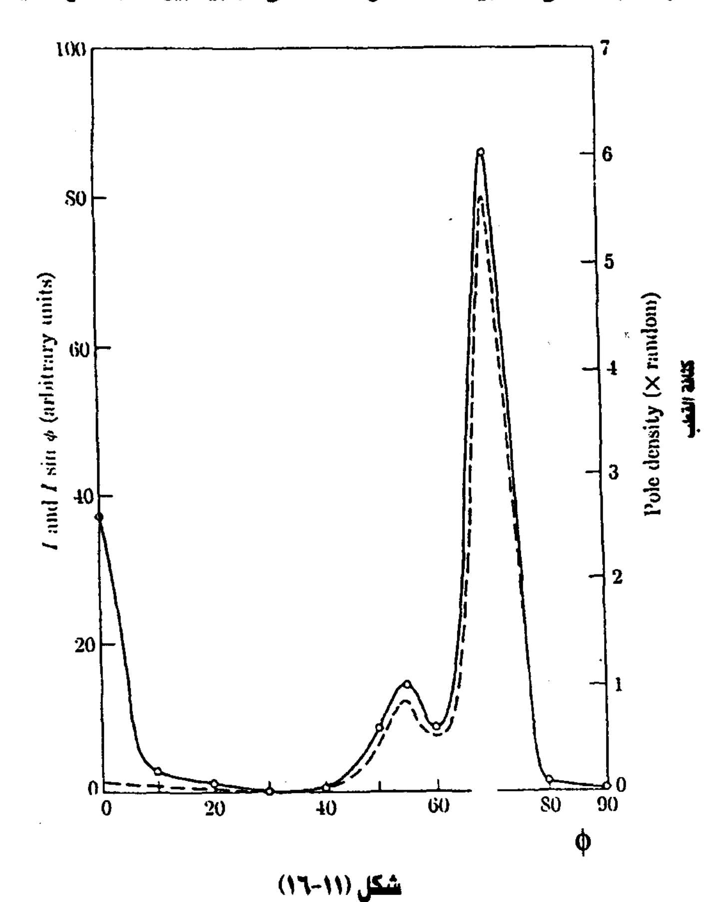
(ب) شكل قطبى لنسيج ليفى [1 0 0] مثالى.

(جـ) تحديد أوضاع الأعمدة على المستويات.



شكل (١١-١٥)

الانعكاس من عينة مكونة من مجموعة من الاسلاك ϕ هى الزاوية بين المحور الليفى F.A. والعمودى على مستويات الانعكاس N، ρ هى الزاوية بين N وسطح العينة

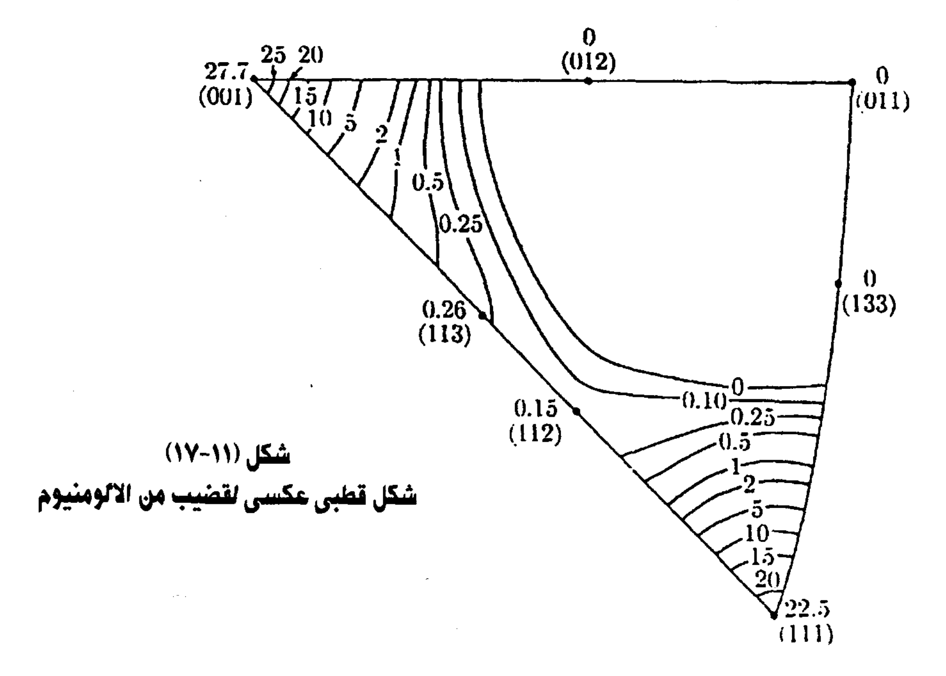


شكل (١١-١٦)

ورغم أن الشكل القطبى (pole figure) هو فقط الذى يعطينا معلومات كاملة عن الاتجـاه المفضل للبلـورات داخل عينة المسـحـوق إلا أنه يمكن الحصـول على معلومات سريعة وذلك بمـقارنة شدة أشعة الحيود المحسوبة نظريا بتلـك المقاسة عمليا بجهاز تسجيل الحيـود حيث إن شدة الأشعة المعطاة بالمعادلة (10-1) تكون دقيقة فقط عندما يكون التـرتيب للبلورات فى العينة ترتيب عشوائى ولـذلك فإن أى عدم توافق بين شدة الأشعة المقاسة عمليا والمحـسوبة نظريا يكون دليلا على وجود اتجاه مفضل للبلورات.

١١-٦-٤ الشكل القطبى العكسى: Inverse Pole Figures

بينما يوضح الشكل القطبى توزيع اتجـاه بلورى مختار بالنسبة لاتجـاهات معينة فى العينة فـإن معلومات عن النسـيج يمكن أيضا الحـصول عليهـا مما يسمى الشكل القطبى العكسـى الذى يوضح توزيع اتجاه بـلورى معـين فى العـينة بالنسـبة لمحـاور البلورة، وعلى هذا يكون مستوى المسقط للشـكل القطبى العكسى هو مسقط عيارى (standard) للبلورة حيث يكفى توضيح الوحدة الاستيروغرافية المثلثة والشكل (١١-١٧) هو شكل قطبى عكسى للنسـيج الداخلى لقضيب من الألـومنيوم يوضح توزيع كثافة محور القضيب.



شكل (١١-١٧)
شكل قطبى عكسى لقضيب من الالومنيوم

وقـد أدخل تعـبيـر الشكل القطبى العـكسى بواسطة هاريس Harris لوصف النسبة الحجمية P لمادة ما فى أوضاع عديدة (اتجاهات عديدة) بالنسبة للمحور الليفى فى عينة لها نسيج ليفى.

وطريقة هاريس تعتمد على قياس شـدة انعكاس الأشعة السينية من المستويات البلورية المختلـفة التى تقع موازية لسطح العـينة (فى حالة القـضيب تكون مسـتويات القضيب التى تـقع عمودية على محور القـضيب) وشدة الانعكاسات من مـستويات مشابهة من عـينة عشوائية. وقد استـخدمت هذه القياسات للشدة كـوحدات لقياس شدة الانعكاسات من العينات التى يكون لها نسيج (اتجاه مفصل) وقد استخدم ميللر المعادلة الآتية لشدة الانعكاس التكاملية Integrated intensity.

$$I_{(hk\ell)} = C\, I_0\, AL\, N_{hk\ell}\, |F_{hk\ell}|^2\, P_{hk\ell} \qquad (11-46)$$

حيث C كمـية ثابتة للعينة الواحدة، I_0 شدة الأشعة الساقطة والقيم Lp ،A، N ، |F| هى معامل الامـتصاص، معامل لورنتـز والاستقطاب، معـامل التركيب ومعامل التضاعف (multiplicity) على الترتيب.

أما $P_{hk\ell}$ فهى نسبة جزء البلورات التى تكون أعـمدة مستوياتها $(hk\ell)$ موازية لمحور الليفـة وتكون قيم $P_{hk\ell}$ بوحدات تجـعل القيمـة المتوسطة لجمـيع الاتجاهات مساوية للوحدة.

$$\overline{P} = \frac{1}{4\pi} \int P_{hk\ell}\, d\Omega = 1 \qquad (11-47)$$

أى أن العينة التى تكون حبيباتها عـشوائية الاتجاهات تكون قيمة P فى كل اتجاه مساوية لقيمـة $\overline{P}$ وفى العينة ذات النسيج (التى يكون لها اتجاه مفضل لحبـيباتها) فإنه يعبر عن كـثافة الأقطاب (Pole densities) بدلالة الكثافة فى العيـنة العشوائية لنفس المادة، وتصبح المعادلة (11-46) فى حالة العينة ذات الترتيب العشوائى كالآتى:

$$I_r\,(hk\ell) = C_r\, I_0\, AL\, N_{hk\ell}\, |F_{hk\ell}|^2 \qquad (11-48)$$

وبقسمة المعادلة (11-46) على المعادلة (11-48) نحصل على النسبة C/C_r

$$\therefore \; \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} = \frac{C}{C_r}\; P_{(hk\ell)} \qquad (11-49)$$

وإذا طُبِّقَت المـعادلة (11-53) على عـدد كبـير من الانـعكاسات فـإنه يمكن حساب الكمية . .

$$\frac{1}{n}\sum \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} = \frac{C}{C_r}\; \frac{\sum P_{(hk\ell)}}{n} \qquad (11-50)$$

ويمكن اعتـبار الكمية الآتيـة مساوية للواحد الصـحيح $\sum P_{(hk\ell)}/n$ وذلك إذا كانت قيمة n كبيرة وبذلك تصبح المعادلة (11-50) كالآتى:

$$\frac{C}{C_r} = \frac{1}{n}\sum \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} \qquad (11-51)$$

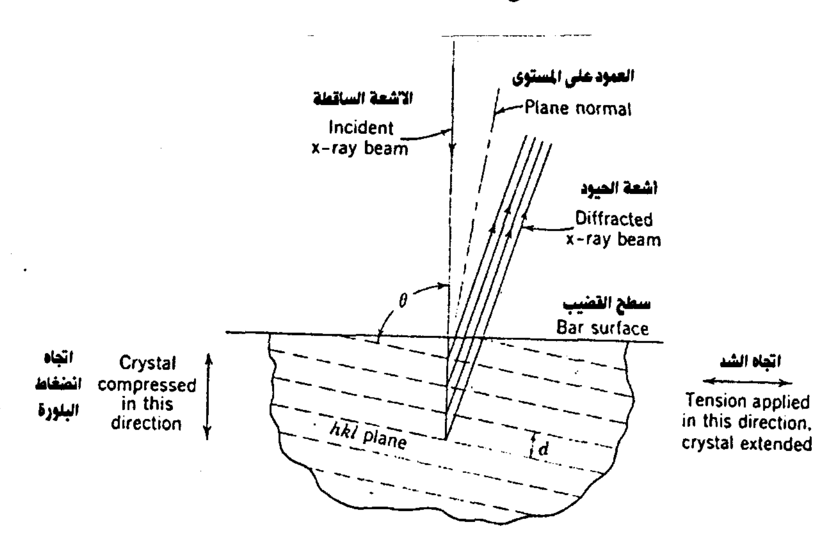
وتصبح المعادلة (11-49) كالآتى:

$$P_{(hk\ell)} = \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} \Big/ \frac{1}{n}\sum \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} \qquad (11-52)$$

١١-٧ قياس الإجهاد فى المعادن : Stress measurement in metals

نظريات الإجهاد والانفعال يمكن دراستها بالتغير فى أبعاد قضيب معدنى عندما يعرَّض لعملية شد على طول محوره فَتَحْتَ تأثير هذا الإجهاد يستطيل القضيب وتقل مساحة مقطعه حيث يتناسب هذا مع قيمة الإجهاد المؤثر، وذلك بفرض أننا لم نتجاوز الحد المرن وتكون محـصلة التأثير على كل بلورة صغيـرة فى القضيب هى تمدده فى الاتجاه الموازى لمحور القضيب وتضاغـط فى الاتجاهات العمودية والمسـتويات البلورية العمودية على قـوى الشد أو الضغـط تتغيـر مسافاتها البينية بقيم $\pm \Delta d$ وقياس هذه التغيرات يعطينا مقياس الانفعال المرن وبالتالى الإجهاد المرن.

يعتبر قيـاس الإجهاد باستخدام حيود الأشعـة السينية شكل (١١-١٨) له مميزات محددة، ففى المقام الأول هى طريقة غير هدامة لتعيين الإجهاد الأولى أو الداخلى فى عينة بدون تقطيعها، وهذا شىء ممكن لأنه ليس من الضرورى إجراء القياسات للعينة فى حالتها غير المعرضة للإجهاد وهو الشىء المطلوب فى الطرق الأخرى المستخدمة لتعيين الإجهـاد، هذا بالإضافـة إلى أن هذه الطريقة تقـيس الانفعال عند نقـطة عادة لا يزيد قطرها عن 1mm إلى 2mm وهذا يجعل دراسة الإجهاد عند نقطة معينة شيئا ممكنا.



شكل (١١-١٨)
انعكاس خلفى لأشعة إكس من سطح بلورى لقضيب معدنى

فى مقابل المميزات الـسابقة توجد حقيقة أننا لا نحصـل على دقة كبيرة إلا إذا كان حجم الحبيبات ليس كبيرا جدا أو صغيرا جدا، وأحد العيوب الأخرى هى أننا لا نستطيع إلا قيـاس الإجهاد السطحى نتيجـة لعدم قدرة الأشعة السينيـة على اختراق المعدن لعمق أكثر من 0.001 بوصة، وتبعا للنظرية الكلاسـيكية وبفرض أن الانفعال صغير بحيث لا يحدث تغير للمادة فى شكلها أو أبعادها فالانفعال e يعرف بأنه..

$$e = \Delta \ell / \ell \qquad (11-53)$$

حيث $\Delta\ell$ هو التغيـر فى الطول للجسم الذى طوله ℓ وإذا كان هذا الانفـعال يحدث نتيجة إجهاد قيمته σ ويعمل فى اتجاه واحد فإنه تبعا لقانون هوك تكون:

$$e = \sigma / E \qquad (11\text{–}54)$$

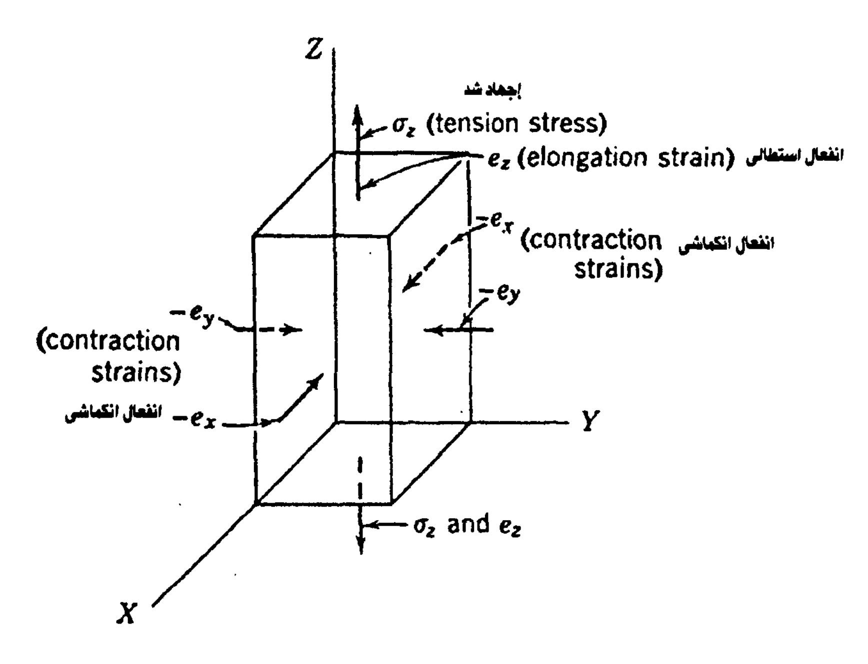
حيث E هو معامل يونج Young's modulus وإذا شد الجسم عـلى امتداد المحور Z (شكل ١١-١٩) فإنه يستطيل فى الاتجاه Z ويكون الانفعال هو e_z حيث:

$$e_z = \sigma_z / E \qquad (11\text{–}55)$$

وفى نفس الوقت ينكمش الجسم بنفس القيمة على امتداد المحاور X، Y وهذه الانفعالات ترتبط بالانفعال e_z خلال نسبة بواسون Poisson's ratio كالآتى:

$$-e_x = -e_y = \nu\, e_z = \nu\, \sigma_z / E \qquad (11\text{–}56)$$

والإشارة السالبة تعنى أن الانفعال هو انكماش.

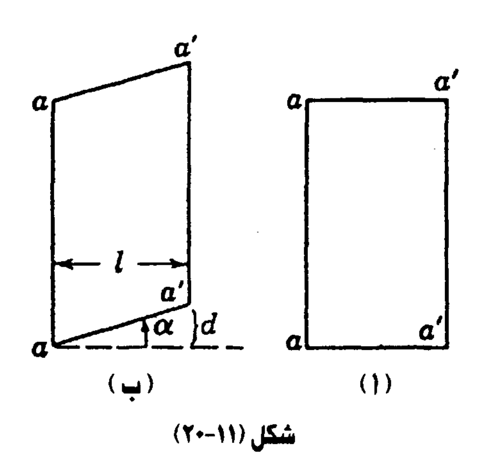


شكل (١١-١٩)

ومثل هذ الإجهادا يعتبر إجـهاد فى اتجاه واحد والانفعال للنظام ثلاثى الأبعاد يعطى بالمعادلات:

$$\left.\begin{aligned} e_x &= \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \nu\left(\sigma_y+\sigma_z\right)\right] \\ e_y &= \frac{1}{E}\left[\sigma_y - \nu\left(\sigma_z+\sigma_x\right)\right] \\ e_z &= \frac{1}{E}\left[\sigma_z - \nu\left(\sigma_x+\sigma_y\right)\right] \end{aligned}\right\} \qquad (11-57)$$

الانفـعالات المذكـورة تعـتبـر انفعـالات عمـودية حيث إنهـا تنشأ نتـيـجـة إجهـادات عـمـودية على السطح. وفى المعتـاد تكون مثل هذه الانفـعالات العـمـودية مـصحـوبة بانفـعالات إضـافيـة وهى انفعـالات القص shear strains فى المسـتـوى العـمودى لاتجـاه الإجهـاد وإجهـاد القص يجـعل المستويات المـتوازية فى الجسم تنزلق على بعضها كمـا هو موضح بالشكل (١١-٢٠) ويعرف انفعال القص γ على أنه الإزاحة للمستويات المتوازية عند وحدة المسافة.



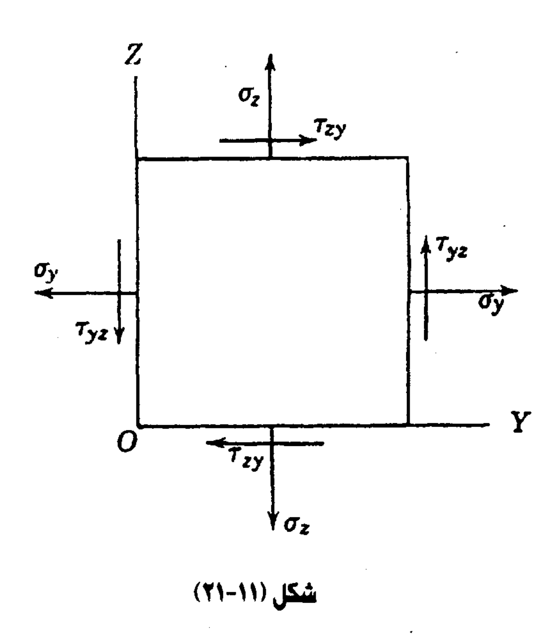
شكل (١١-٢٠)

$$\gamma = d/\ell = \tan\alpha \qquad (11-58)$$

العلاقة بين إجهاد القص وانفعال القص τ تعطى بالمعادلة:

$$\gamma = \tau/G \qquad (11-59)$$

حيث G هى معامل المرونة فى القص.



شكل (١١-٢١)

يوضح شكل (١١-٢١) العلاقة بين الإجهاد والانفعال العـمودى لنظام فى بعـدين. الرمز τ_{zy} يعنى إجـهاد القص العمودى على المحور Z الذى يعـمل فـى اتجـاه المحـور Y وتحت ظروف الاتزان تكون:

$$\tau_{zy} = \tau_{yz} \qquad (11-60)$$

ولذلك فـإن الـقـيم الثلاث اللازمة لتعريف النظام هى τ_{yz} و σ_z و σ_y أمـا نظام الإجهاد ثلاثى الأبعاد، فمن الواضح أنه يحتوى على ثلاثة أنظمة ثنائية الأبعاد، وفى هذه الحالة لا نحتاج إلا إلى ستة معاملات للإجـهاد لتعريف حالة الإجهاد فى الجسم الصلب ألا وهى:

$$\sigma_x \,, \sigma_y \,, \sigma_z \,, \tau_{xy} \,, \tau_{yz} \,, \tau_{zx}$$

هذه الإجهـادات العمودية لا تكون بالضرورة أكـبر إجهادات عـمودية داخل الجسم، وهذه الأخيرة تسمى الإجـهادات الرئيسية $\sigma_1 , \sigma_2 , \sigma_3$ التى غالبا ما تكون موازية لمحاور الإحـداثيات المتعامدة والعلاقـة بين الإجهادات الرئيسيـة والانفعالات الرئيسـيـة e_1 , e_2 , e_3 تكون مشـابهة للعـلاقات (11-57) فإذا أخذت الإجـهادات الرئيسـيـة مـوازية للمحـاور المتعـامدة X, Y, Z فإن مـعاملة القطع النـاقص المجسم للإجهاد stress ellipsoid يمكن أن تكتب كالآتى:

$$\frac{X^2}{\sigma_1^2} + \frac{Y^2}{\sigma_2^2} + \frac{Z^2}{\sigma_3^2} = 1 \qquad (11-61)$$

وأى نقطة Z_n و Y_n و X_n على سـطح هذا القطـع الناقص المجـسـم تمثل معاملات الإجهاد العمودى σ_n وتعطى بالمعادلة:

$$\sigma_n = \sigma_1\alpha_1^2 + \sigma_2\,\alpha_2^2 + \sigma_3\,\alpha_3^2 \qquad (11-62)$$

حيث α_1 ، α_2 ، α_3 هى جيوب تمام الزوايا بين اتجاه الإجـهاد العمودى σ_n والمحاور الرئيسية للانفعال.

ويمكن كتابة المعادلة التالية للتعبير عن القطع الناقص المجسم للانفعال.

$$\sigma_n = e_1\alpha_1^2 + e_2\,\alpha_2^2 + e_3\,\alpha_3^2 \qquad (11-63)$$

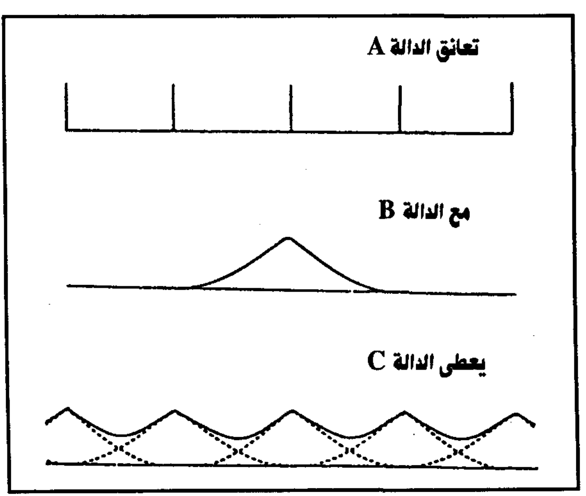
....

مثال عن التعانق Convolution:

التعانق بين دالتي رياضيتين f(y) ، g(y) هو دالة ثالثة تعطى بالمعادلة :

$$c\,(x) = \int_y f\,(y)\,g\,(x-y)\,d\,y$$

ولحساب هذه الدالة نضع مـركز الدالة الأولى دوريا على كل مكان من الدالة الثانية، وفى كل مرة نـضرب قيمة الدالة الأولى فى كل وضع فى قيمـة الدالة الثانية عند هذه النقطة ثم تجـمَّع كل هذه القيم أى أن التـعانق بين دالتين f(y) ، g(y) عند نقطة x_0 نحصل عليه بضرب قيم f(y) ، $g(x_0-y)$ لكل مجموعة من القيم الممكنة لـ x وبعد ذلك نجمع كل نواتج حاصل الضرب وهذه العملية تكرر لكل قيم x (شكل ١١-٢٢).



شكل (١١-٢٢)

✿ ✿ ✿ ✿ ✿

التحليل الفلورى بالأشعة السينية

X- ray Fluorescence Analysis

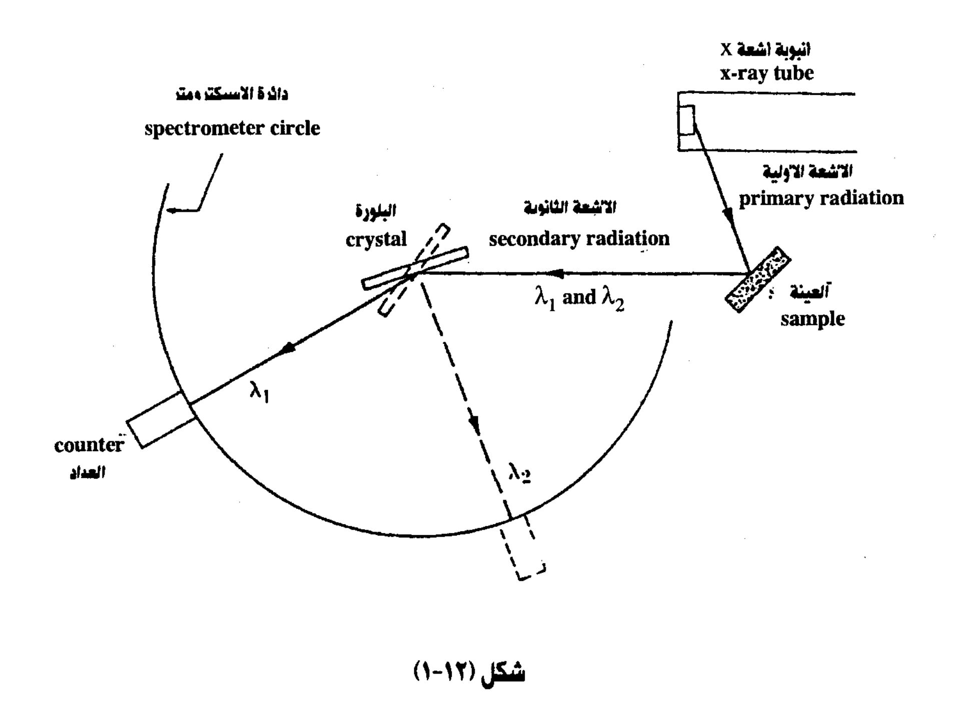
١٢-١ المبدأ الأساسى:

سبق أن رأينا أن خطوط الأشعة السينية المميِّزة تنبعث عندما تصطدم الإلكترونات ذات الطاقة العالية بسطح المعدن، وهذه الأشعة المميِّزة لنوع المعدن تكون ذات شدة عالية ولها طول موجة محدد، وهذه الخطوط للأشعة يمكن أن تنبعث أيضا عندما تسقط على المعدن أشعة سينية أخرى ذات طاقة عالية بمقدار كاف، هذه الخاصية تسمى الاستشعاع Fluorescence وقد استخدمت هذه الخاصية لإجراء تحليل كيماوى لمعرفة العناصر المكونة للعينة وذلك يجعل كل العناصر تقوم بإشعاع خطوطها المميِّزة بإسقاط إلكترونات أو أشعة أخرى عليها وبعد ذلك يُجرى تحليل للأشعة المنبعثة للتعرف على طول موجتها ومعرفة العناصر المميزة لها، وهذه العملية تتم باستخدام سبكترومتر للأشعة السينية.

والأسبكترومترات تنقسم إلى قسمين تبعا للطريقة المستخدمة لإثارة الأشعة المميزة من عناصر العينة.

أ - الإثارة بأشعة إكس X - ray Excitation

فى هذه الأجهزة تقذف العينة بأشعة إكس من أنبوبة لتوليد الأشعة السينية (شكل ١٢-١) حيث تكون الأشعة الأولية السبب فى إشعاع الأشعة الفلورية الثانوية التى تحلل بالأسبكترومتر، وهذه



شكل (١٢-١)

الطريقة التى غالبا ما تسمى طريقة التحليل الفلورى واسعة الاستخدام فى التحليل الكيماوى فى الصناعة.

ب - الإثارة بالإلكترونات: Electron Excitation

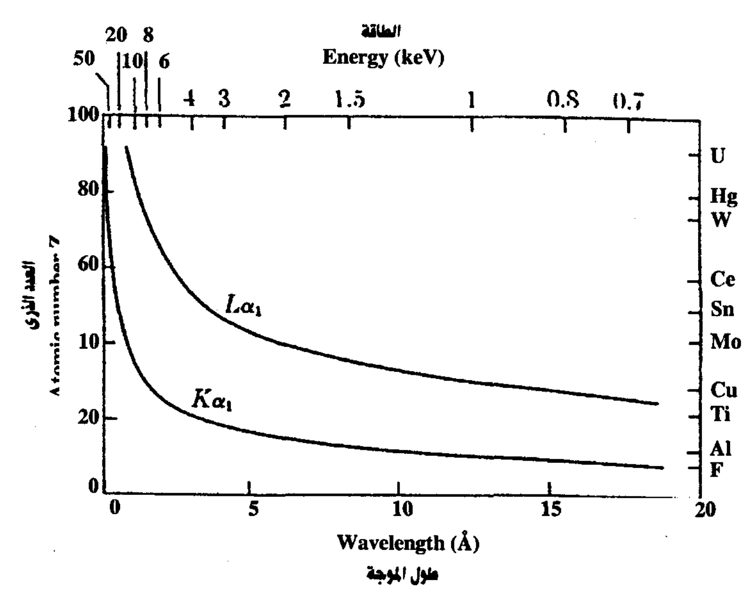
فى هذه الطريقة تقذف العينة بإلكترونات ذات سرعة عالية صادرة من جهاز مفرغ من الهواء وهى ليست طريقة سريعة لتحليل العينات الكثيرة؛ لأن الجهاز لا بد أن يفرغ من الهواء بعد وضع كل عينة. ومثل هذه الأسبكترومترات تستخدم فى أغراض البحث العلمى وكجزء من جهاز المجس الإلكترونى للتحليل الميكرونى electron probe mineroanalyzer وفى بعض أجهزة الميكروسكوب الإلكترونى والتحليل الكيماوى بأجهزة سبكترومترات الأشعة السينية يمكن أن يكون كيفيا إذا كان المطلوب فقط معرفة مكونات العينة من العناصر (وذلك بالتعرف عليها من الأطياف المنبعثة منها) كما يمكن أن تكون كَمِيَّة (وذلك بقياس شدة الخطوط المنبعثة ومقارنتها بمقياس مناسب).

وجدير بالإشارة أن التحليل الفلورى بالأشعة السينية يعطينا معلومات عن العناصر الكيماوية فى العينة بغض النظر عن الحالة التى توجد عليها فى المركبات الكيميائية وذلك بخلاف التحليل بحيود الأشعة السينية الذى يحدد نوع المركب والطور الموجود عليه فى العينة، كما أن طريقة التحليل الفلورى بالأشعة السينية طريقة غير هدامة nondestructive وأكثر سرعة من الطرق العادية الكيميائية wet chemical analysis؛ لذلك فإن الأشعة الفلورية المنبعثة من العينة لا بد أن تكون كبيرة الشدة حتى يمكن قياس شدتها من وقت قصير بواسطة العدادات، وهذا يتوقف على طول موجة وكذلك شدة الأشعة الأولية الساقطة من انبوبة الأشعة السينية على العينة.

نفترض أن أشعة وحيدة الموجة لها شدة ثابتة وطول موجتها λ سقطت على عنصر له حافة امتصاص λ_k وأنه بالإمكان تغير قيمة λ. فعندما تقل قيمة λ حتى تصل إلى قيمة أكبر من λ_k قليلا لا يَحدُث انبعاث لأشعة فلورية وعندما تصل إلى قيمة أقل من λ_k ولو بقيمة بسيطة جدا تنبعث الأشعة الفلورية وتصل شدتها لأقصى قيمة لها، وإذا قلت قيمة λ بعد ذلك تقل شدة الأشعة الفلورية بنفس طريقة اضمحلال معامل الامتصاص ويعتبر هذا سلوكا طبيعيا حيث إنه كما ذكرنا سابقا فإن عملية الاستشعاع والامتصاص هما مظهران لنفس الظاهرة (phenomenon) وعند أى قيمة لطول الموجة λ تكون شدة الأشعة الفلورية متناسبة مع شدة الأشعة الساقطة، وعلى هذا يكون أحسن عوامل الإثارة هو خط قوى من خطوط الطيف المميِّز تكون طول موجته أقصر قليلا من قيمة λ_k. ومن البديهى أنه يستحيل تحقيق ذلك لأكثر من عنصر واحد فى وقت واحد وعمليا نستخدم أنبوبة من التنجستين أو أى معدن ثقيل آخر وبذا تكون الأشعة المثيرة هى جزء من الطيف المستمر والطيف الخطى التى لها أطوال أمواج قصيرة عن تلك الخاصة بحافة الامتصاص للعنصر الذى يبعث أشعته المميزة واختيار أنبوبة الأشعة السينية يعتمد على العناصر التى غالبا ما يراد تعيينها، وأنبوبة التنجستين تعطى أشعة فلورية ذات شدة عالية من العناصر الثقيلة وأنبوبة الكروميوم تعطى أشعة فلورية ذات شدة عالية من العناصر الخفيفة، وبعض الأنابيب تكون ذات هدف Target مزدوج حيث يمكنها أن تشع إشعاعات للتنجستين والكروميوم بدون المساس بتفريغ الأنبوبة.

والأشعـة الثانوية الصادرة من العـينة تتكون أساسا من الأشـعة الفلورية ولكن توجد مكونات ضعيفة أخـرى وهى أشعة ذاتيه مشتتة وأشعة حيـود ذاتية وأشعة غير ذاتيه (أشعة كومبتون) وهذه المكونات تظهر كخلفية حيث تظهر فوقها خطوط الطيف. والخلفية تكون عـادة ضعيفـة ولكنها تصبح أكبر إذا كـانت العينة تشع كميـة أكبر من أشعة كومبتون.

طول موجة الأشعـة المستخدمة فى التحليل الفلـورى يمتد من حوالى 0.2Å إلى 20 Å والحد الأدنى لهذا الطـول الموجى يتحدد بالحد الأعلى لفـرق الجهد الذى يمكن أن يوضع على أنبوبة الأشـعة السـينية الذى يتـراوح بين 50 kV ، 100 kV فى الأجهزة التـجارية فعند 100 kV يكون أقصـر طول موجى للطيف المستـمر من أنبوبة الأشعة السينية هو 12Å. وقيمة شدة الأشعة تحدث عند قيمة تقدر بمرة ونصف من القيـمة السـابقة أى عند 0.18Å. والأشعـة الساقطة التى يكون لهـا هذا الطول الموجى يمكن أن تحـدث أشعـة فلورية من النوع k فى المعدن HF ($z = 72$) وتكون الأشعة المنبعثة من النوع $K\alpha$ لها الطول الموجى $\lambda = 0.22Å$ وبالنسبة للعناصر الأكثر ثقلا يمكـن لنا أن نستخـدم الخطوط من النوع L بدلا من النوع K وشكل (١٢-٢) يوضح كيف يتـغير الطول الموجـى لأقوى الخطوط من النوع L & K مع تغيـر العدد الذرى.



شكل (١٢-٢)

الحد الأعلى لطول الموجة يعتمد على الجهاز المستخدم ويتحكم فى ذلك الامتصاص الكبير للأشعة الفلورية ذات أطوال الأمواج الطويلة وذلك بواسطة أى وسط موجود فى طريق مسارها مثل الهواء ونافذة العداد المستخدم للكشف عن الأشعة؛ ولذلك فإن الامتصاص يضع حدا أدنى على العناصر الخفيفة التى يمكن التعرف عليها، فإذا كان الجهاز يحتوى على هواء فإن التيتانيوم Ti $(Z = 22 \;, K\alpha = 2.75Å)$ يكون أخف عنصر يمكن الكشف عنه فأشعة $K\alpha$ للتيتانيوم تقل شدتها للنصف عند اختراقها الهواء لمسافة 10 cm.

وإذا كانت الأشعة تخترق وسطا مملوءاً بالهليوم فإن الامتصاص يقل إلى الحد الذى يصبح عنده من الممكن الكشف عن الألومنيوم $(Z= 13, K\alpha = 8.3Å)$ وفى الاسبكترومترات التى تعمل تحت تفريغ الهواء فإن الحد الأدنى يكون هو الفلورين F $(Z = 9, K\alpha = 18.3\ A)$.

من العوامل الهامة التى تجعل إمكانية الكشف عن العناصر الخفيفة محدودة هى الامتصاص فى العينة نفسها، فالأشعة الفلورية تتولد ليس فقط على سطح العينة ولكن أيضا فى داخلها على عمق يعتمد على عمق نفاذ الشعاع الاولى (الأصلى) الساقط على العينة وهو بالتالى يعتمد على معامل الامتصاص للعينة ككل، والأشعة الفلورية المتولدة (الناتجة) داخل العينة تعانى بعد ذلك من الامتصاص عند خروجها منها ولأن الأشعة الفلورية ذات طول الموجة الكبيرة تمتص بنسبة كبيرة بواسطة العينة فإن الأشعة الفلورية خارج العينة تكون صادرة من قشرة رقيقة من السطح؛ ولذلك تكون شدتها ضعيفة وعلى ذلك فإن التعرف على كميات صغيرة من العناصر الخفيفة الموجودة فى وسط مكوّن من العناصر الثقيلة يكون مستحيلا عمليا .

ومن ناحية أخرى فإن أجزاء قليلة من المليون من عناصر ثقيلة فى وسط مكوّن من عناصر خفيفة يمكن الكشف عنها بسهولة.

١٢-٢ أنواع أجهزة قياس الطيف (الاسبكتومترات):

١ - سبكترومتر مفرق لأطوال الأمواج:

Wovelength dispersive Spectrometer

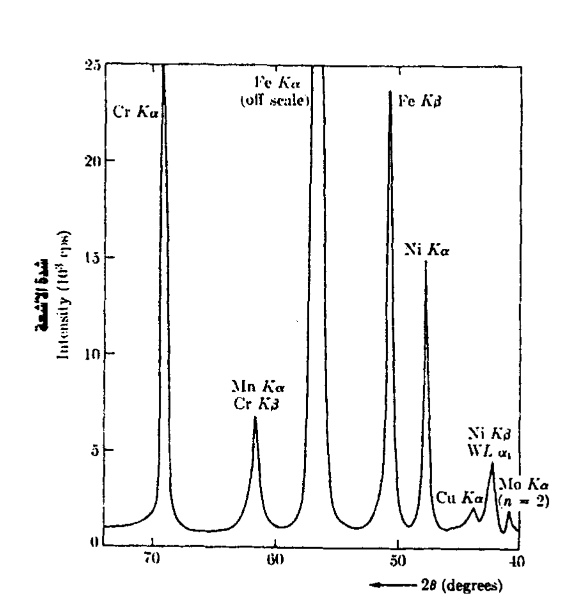
فى هذا النوع تستخدم بلـورة أحادية (معروف المسافات البينيـة لمستوياتها) فى انعكاس الأشعة المنبعثة من العينة، وتبعا لقانون براج فإن موجة ذات طول معين فقط يمكن أن تنعكس لـكل وضع للبلورة، ومـثل هذا الاسپـكترومـتـر يسمـى أحيـانا سپكترومتر بلورى.

٢- سبكترومتر مفرق للطاقة: **Energy dispersive Spectrometer**

فى هذا النوع لا تحدث عملية حيود ولكن تُفَرَّق الأشعة المنبعثة من العينة على أساس طاقتـها بواسطة عداد من السيليكون والليـثيوم si (Li) counter وجهاز تحليل متعدد القنوات multichannel analyzer (MCA) ولأنه لا يحدث تفريق فى الفضاء لأطوال الأمواج المختلفة فإن هذا الاسپكترومتر يسمى أحيانا غير مفرِّق.

١٢-٣ الاسبكترومترات المفرقة لأطوال الأمواج:

بعض هذه الاسپكترومترات تسـمى سپكتـرومتـرات ذات قناة واحـــدة single channel Spectrometers وهذا يعنى أن لها عداد أشـعة واحـدا حيث يـعتـبر مسارا تمر خـلاله المعلومات، وفى هذه السپكترومـترات تكون بلورة التحليل analyzing crystal وعداد الأشعـة مرتبطى الحـركة كـما هو الحال فى جهاز الحـيود، وبناء عليه فعندمـا يضبط وضع البلورة على زاوية θ فإن العـداد تلقائيـا يضبط



شكل (١٢-٣)

على زاوية 2θ وبتوصيل العداد إلى جهاز تسجيل نحصل على الطيف كله (مثال لذلك شكل١٢-٣) مع ملاحظة أنه بينما الخطوط فى شكل الحيود لعينة على شكل مسحوق تكون عبارة عن نعكاسات لنفس طول الموجة من مستويات لها إحداثيات مختلفة $hk\ell$ فإن الخطوط فى هذا الشكل تكون كلها لها نفس الإحداثيات $hk\ell$ لأحد مستويات بلورة التحليل ولكن كل واحد منها له طول موجة مختلف وطول الموجة هذا يمكن حسابه من زاوية براج والمسافة البينية d بين مستويات البلورة.

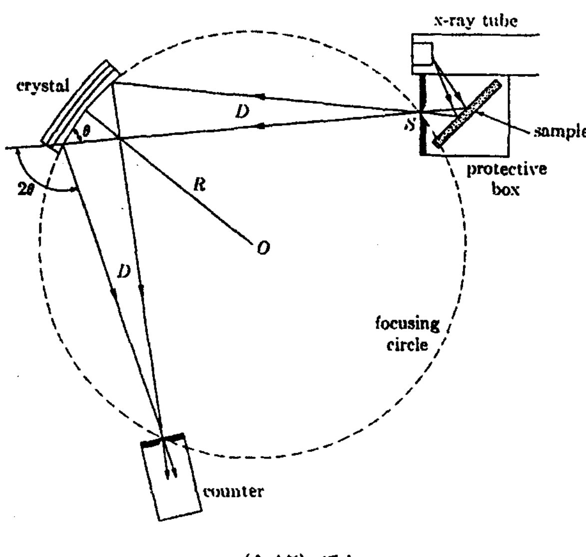
شكل (١٢-٤)

اسبكترومتر الاشعة السينية ذو البلورة المستوية

بلورة التحليل analysing crystal يمكن أن تكون مستوية (شكل ١٢-٤) أو على شكل منحنى ويراعى أن تكون أنبوبة الأشعة أقرب ما يمكن من العينة حتى تكون الأشعة الساقطة والمنبعثة منها شدتها أكبر ما يمكن، ومساحة العينة المعرضة للأشعة الساقطة تكون حوالى 2cm والأشعة الفلورية تشع من هذه المساحة فى كل الاتجاهات، ولأن المصدر له مساحة كبيرة فإن الشعاع الفلورى يحتوى على أشعة متقاربة convergent وأشعة متفرقة divergent ؛ولذلك يلزم جعل هذه الأشعة متوازية (Collimated) قبل سقوطها على بلورة التحليل حتى نحصل على تفريق مناسب، وهذا يمكن الوصول إليه بجعل الشعاع يمر خلال فتحات متوازية كما فى (شكل ١٢-٤) Soller Slit.

وتقع الأشعة المتوازية على البلورة المستوية ويحدث حيود لجزء منها بواسطة مستويات البلورة حيث تقع أشعة الحيود على عداد الأشعة. أما فى حالة بلورة التحليل ذات الانحناء (شكل ١٢-٥) فإن الأشعة المنبعثة من العينة تمر خلال فتحة ضيقة S حيث تتفرق قبل أن تقع على بلورة التحليل المنحنيه التى تكون مستوياتها ذات انحناء 2R وسطحها له انحناء R وأشعة الحيود وحيدة الموجة تتجمع فى بؤرة عند فتحة العداد الذى يقع على دائرة التركيز Focusing circle مارا بالفتحة S ووجه البلورة وحيث إن R لدائرة التركيز تكون ثابتة لـلبلورة ذات الانحناء المستخدمة ولأن

المسافة D بين الفتحة S والبلورة وكذلك المسافة بين البلورة والعداد يجب أن يتغيران بتغير θ حيث إن شرط حدوث التركيز هو $D = 2R \sin\theta$ هى أيضا المسافة بين البلورة والعداد) فإن هذا الشرط يتحقق بدوران كل من البلورة والعداد حول المركز O لدائرة التركيز بحيث يكون دوران البلورة بزاوية x حول O مصحوبا بدوران العداد بزاوية 2x، وفى نفس الوقت يدور العداد حول محور رأسى ماراً بفتحته حتى يكون دائما مشيرا إلى البلورة.



شكل (١٢-٥)
إسبكترومتر الاشعة السينية ذو البلورة المنحنية

وتزداد قيمة D بازدياد قيمة θ وحتى لا تزداد D زيادة كبيرة من الضرورى التغيير إلى بلورة أخرى ذات نصف قطر R_1 للقيم الكبيرة للزاوية θ (أى فى حالة طول الموجة الكبير).

ويجب ملاحظة أن الزاوية 2θ التى ينعكس عندها طول موجة معين تعتمد على المسافة d لبلورة التحليل وأنه تبعا لقانون براج يكون اكبر طول موجة يمكن انعكاسه يساوى 2d؛ لذلك فنحن نحتاج بلورات ذات قيم صغيرة للمسافات d وذلك للموجات ذات الأطوال القصيرة (أى للمواد التى تكون قيمة Z لها كبيرة) وكذلك بلورات ذات قيم كبيرة للمسافات d (للمواد التى تكون قيمة Z لها صغيرة) وبلورات التحليل الشائع استخدامها هى:

١- فلوريد الليثيوم Li F حيث يكون المستوى العاكس هو (420) وتكون d = 1.80 Å. كذلك يمكن أن يكون المستوى العاكس هو (200) وتكون d = 4.03 Å.

٢- الجرمانيوم Ge حيث يكون المستوى العاكس هو (111) وتكون d= 6.53Å.

٣- فوسفات الامونيوم الهيدروچينى Ammonium dihydrogen phosphate (AD P).

والمستوى العاكس فى هذه البلورة هو (101)، d = 10.64، أما عدادات الأشعة السينية المستخدمة عادة فهى عدادات الوميض Scintillation counters وعدادات التناسب Proportional Counters.

عدادات الوميض تعتبر الأفضل فى حالة الأمواج ذات الأطوال القصيرة لأنها تكون أكثر كفاءة وفى حدود الطول الموجى فى المدى من 1Å إلى 2Å وفى حالة الموجات الطويلة يمكن استخدام النوعين السابقين وإن كان يفضل عداد التناسب الغازى لقلة الامتصاص من نافذته.

وأهم ما يجب مراعاته فى عملية التحليل الفلورى هى كيفية الحصول على تفريق كاف (Resolution) لخطوط الطيف الفلورى وكيف يكون لها شدة (Intensity) كافية فشدة الأشعة الفلورية المنبعثة بواسطة العينة تكون أقل كثيرا من الأشعة الأولية الساقطة عليها، ويمكن أن تكون ضعيفة جدا إذا كان العنصر المشع يشكل نسبة ضعيفة فى العينة، وهذه الأشعة يحدث لها حيود بعد ذلك من بلورة التحليل فيحدث لها مرة أخرى انخفاض كبير فى الشدة؛ ولهذا فإن شعاع الحيود الذى يصل إلى العداد ربما يكون ضعيفا جدا، الأمر الذى يتطلب أن يزداد زمن العد حتى يمكن قياس شدة الأشعة بدقة كافية؛ لذلك فإن تصميم الاسپكترومتر يجب أن يضمن الشدة القصوى للأشعة التى تدخل العداد، وفى نفس الوقت لا بد أن يكون الاسپكترومتر له قوة تفريق عالية إذا كانت العناصر فى العينة لها خطوط مميزة تتقارب قيم أطوال موجاتها، وهذان العاملان شدة الأشعة وقوة التفريق يتأثران بنوع البلورة المستخدمة، فالبلورات ذات الانحناء تعطينا شدة أكبر للأشعة نتيجة قدرتها على التركيز أكثر من البلورات المستوية.

التفريق يعتمد على كل من $\Delta 2\theta$ وعلىB (عرض الخطوط عند نصف الارتفاع) فالتفريق يكون بدرجة كافية إذا كانت قيمة $\Delta 2\theta$ تساوى أو تزيد على قيمة 2B.

بإجراء التفاضل على قانون براج نحصل على..

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \tan \theta / B \qquad (12-1)$$

الطرف الأيسر فى هذه المعادلة يعطينا قـوة التفريق resolving power المطلوبة لفصل خطـين لهما مـتوسط طول مـوجة λ وفرق بين طـول الموجة $\Delta\lambda$. والطرف الأيمن يعطينا قوة التـفريق التى نحصل عليها وهى تحـتوى على زاوية براج وعرض الخطوط؛ وهذا يعنى أنه لبلورتين تعطيان نفس عـرض الخط تكون تلك التى يكون لها المسافة البينيـه بين المستويات d لها قيـمة أصغر هى التى يكون لهـا قيمة أكـبر لقوة التفريق لأنها سوف تعطينا انعكاســات لقيم كبيرة للزاوية 2θ. وللبلورة الواحدة تكون الانعكاسات من المسـتويات ذات المرتبة الثـانية قوة تفريق أكـبر من تلك المنبعـثة من المستويات ذات المرتبة الأولى ولكن شدة الانعكاسات فى هذه الحالة تكون أقل بمقدار الخمس من الانعكاسات من المرتبة الأولى.

والعوامل المؤثرة على عرض الخطوط B يمكن مناقشـتها فقط بالنسـبة لبعض الاسپكترومترات، ففى الأنواع ذات البـلورات المستوية تكون قيمة B معتمدة جزئيا على توازى الأشعة الساقطة علـى البلورة وجزئيا على مثالية البلورة نفســها والشعاع المنعكس من البلورة على العـداد يكون عريضا بدرجة كـبيرة ويقاس عـرضه الزاوى بمقدار تفَرُقُهُ، وهذا يساوى (إذا كانت البلورة مثالية) لمقدار التفرقة فى الشعاع الساقط على البلورة. والأخير بالتالى يمـكن التحكم فيه بجهاز الفتحـات المتوازية فإذا كان ℓ هو طول الفتحة، S هى المسافة بين الطبقات Plates فإن أقصى قـيمة مسـموح بها للتفريق هى:

$$\alpha = \frac{2\,s}{\ell}\ \text{radian} \qquad (12-2)$$

وفى حالة مـا إذا كان $\ell = 10$، $s = 0.025$ تكون $\alpha = 0.3^\circ$ ولكن إذا كانت بلورة التحليل غير مثالية التركيب فإنهـا تحدث تفرقة أكثر من ذلك؛ وهذا نتيجة عدم انتظام أوضاع الكتل البلورية وتكون قيـمتها 0.2° للبلورة المعتاد اسـتخدامها وعرض الخط B هو مجـموع هذه التأثيـرات وتكون فى حدود 0.5° ويمكن أن تقل قيـمة عرض الخط بزيادة درجة توازى الأشـعة ولكن شدة الأشعة تقل أيضـا، وفى المعتاد تضبط درجة التوازى بحيث يكون عرض الخط حوالى 0.5° وهذا يعطى درجة تفريق كافية.

فى حالة استخدام البلورة المنحنية يكون عرض الخط معتمدا على عرض فتحة المصدر S وعلى الدقة التى تمت بهـا عملية انحناء البلورة ويكون عـرض الخط عادة فى حدود ذلك الذى نحصل عليه فى حالة البلورة المستوية أى حوالى 0.5°.

وبمعرفة d لبلورة التحليل وعرض الخط B الناتج منها يمكننا حسـاب قدرتها على التفـريق وأصغر فرق فـى أطوال الأمواج فى السلسلة K يكون بين الخط Kβ لعنصر له عدد ذرى Z، الخط Kα لعنصر له عدد ذرى (Z+1) وهذا الفرق يتـغير بتـغيـر العدد الذرى ويكون أقل مـا يمكن بين الخط K_β لعنصر الڤـانديوم (Z=23) والخط K_α لعنصر الكروميوم (Z=24) وهذا الفرق يساوى 0.007Å.

من الواضح مما سـبق أن التحليل الـفلورى يتطلب زيادة شدة الأشـعة حـتى يمكن التعرف على المواد الموجودة بنسبة قليلة وكذلك يتطلب ارتفاع قيمة قوة التفريق للتعرف على المواد ذات الخطوط الطيفية المتقاربة.

١٢-٤-١ التحليل الكيفى: Qualitative Analysis

لإجراء تحليل كيفى يكتفى بأن يكون لدينا جدول بقيم λ، 2θ، لبلورة التحليل المستخدمـة وكذلك جدول للخطوط K، L لكل العناصر مرتبـة حسب القيم العددية لأطوال الأمواج.

وحيث إنه من المهم معرفة العنصر الذى يكون له خط تابع له فى الطيف الذى نحصـل عليه هل هو عنصـر فى العينة أو عنصـر فى مادة الهـدف لأنبوبة الأشـعة السينيـة المستخـدمة؛ لذا فلا بد أن نفـحص أولا الطيف الصادر من أنبوبة الأشـعة وحدها، ولإجراء ذلك نستخدم مادة مـثل الكربون أو البلاستيك توضع مكان العينة حيث تسقط عليها الأشعة بالطريقة المعـتادة وتقوم هذه المادة بتشتيت جزء من الأشعة الأولية على الاسـپكترومتر ولا تساهم بأى أشـعة فلورية خاصة بهـا؛لذلك فالطيف الذى نحصل عليه يحـتوى فقط على الخطوط المميزة لعنصـر الهدف والشوائب التى يحتويها.

١٢-٤-٢ التحليل الكمى: Quantitative Analysis

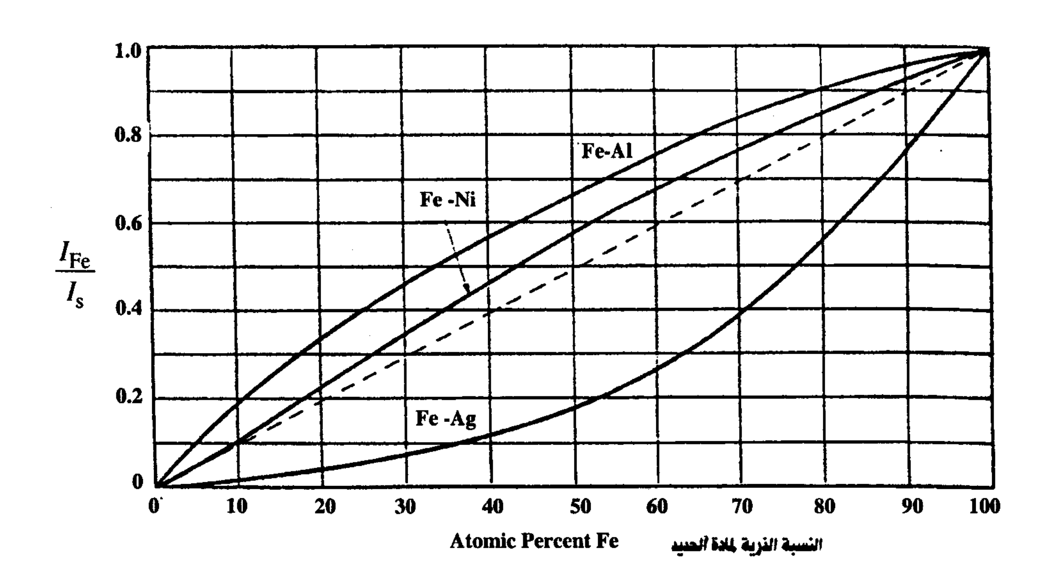
بافتراض أنه لا توجد عوامل مؤثرة جـانبية فإنه من المتوقع أن تكون الشدة I_A لخط الأشعة الفلوريـة من عنصر ما (A) فى العينـة متناسبـة مع النسبـة الذرية لهذا

العنصر ولكن حيث إن هذا غير حادث بالفعل فإن شدة الأشعة الفلورية يمكن أن تبتعد كثيرا عن التناسب مع الكمية الموجودة، وشكل (١٢-٦) يوضح ثلاثة مخاليط مختلفة تحتوى على الحديد حيث يتضح أن شدة الأشعة الفلورية من عنصر ما تعتمد على العناصر الأخرى الموجودة بالعينة، وهذا يكون نتيجة لعاملين مؤثرين هما:

١- الامتصاص بواسطة الوسط: Matrix Absorption

يتغير معامل امتصاص العينة بتغير مكوناتها؛ لذلك فإن التغير الحادث فى الامتصاص سواء للأشعة الأولية أو للأشعة الفلورية يتوقف على مكونات العينة التى سيمران من خلالها.

ومن الصعب حساب امتصاص الأشعة الأولية لأن جزءًا من هذه الأشعة يستنفد فى انبعاث الأشعة الفلورية K كما أن هذه الأشعة الساقطة تحتوى على مدى واسع من أطوال الأمواج التى يكون لها شدة متفاوتة وامتصاص مختلف عن بعضه البعض، أما معامل امتصاص الأشعة الفلورية الذى يكون له طول موجة محدد فإنه يكون معتمدا على معامل امتصاص العينة لطول الموجة المحدد، ويوضح شكل (١٢-٦) تأثير معامل الامتصاص على المنحنيات حيث يتضح أن معامل امتصاص



شكل (١٢-٦)

السبيكة Fe - Al يكون أقل من السبيكة Fe - Ag المحتوية على نفس النسبة من الحديد وتكون النتيجة هى أن شدة الأشعة الفلورية Fe Kα خارج العينة أكبر فى حالة السبيكة Fe - Al.

٢- تعدد الإثارة: Multiple Excitation

إذا كانت الأشعة الأولية يمكنها أن تثير الذرات للعنصر B ليشع الأشعة المميزة له λ_B وإذا كانت λ_B أقل من λ_{KA} فإن الأشعة الفلورية K من العنصر A يمكن أن تشع ليس فقط من الأشعة الساقطة ولكن أيضا من الأشعة الفلورية الصادرة من العنصر B وهذا يبدو واضحا فى الشكل (١٢-٦) فأشعة النيكل Ni k_α يمكنها أن تثير الذرات لتشع Fe K_α وتكون النتيجة أن شدة الأشعة المشاهدة عمليا Fe K_α من السبيكة Fe - Ni أقرب إلى تلك الصادرة من السبيكة Fe - Al التى لها نفس النسبة من الحديد بدرجة أكبر من المتوقع عند مقارنة معامل الامتصاص للسبيكتين، وفى حالة السبيكة Fe -Ag تكون الشدة المشاهدة عمليا للأشعة Fe K_α أقل كثيرا بالرغم من أن الشعاع Ag K_α يمكنه أن يثير الأشعة الفلورية Fe K_α وذلك نتيجة الامتصاص الكبير فى العينة.

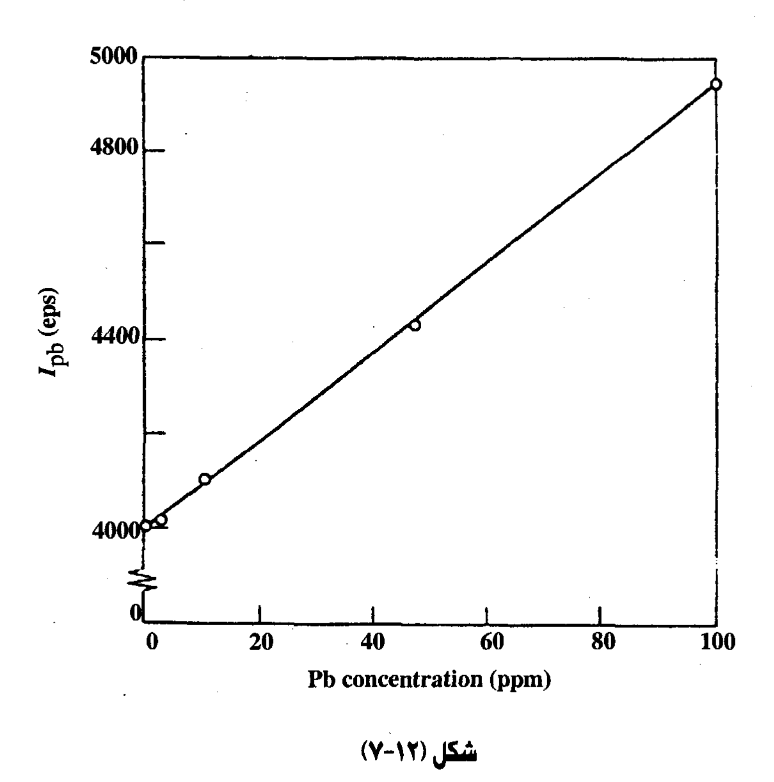
هذه المؤثرات تجعل حساب شدة الأشعة الفلورية معقدة مما جعل التحليل الكمى يُجرى على أسس تجريبية أى باستخدام عينات عيارية معروفة المكونات والعينات العيارية المعلوم مكوناتها يمكن الحصول عليها من المكتب القومى للعياريات National Bureau of Standards أو مصادر تجارية أخرى.

توجد ثلاث طرق تستخدم فى التحليل الكمى وهى منحنيات المعايرة Calibration Curves والمعاملات التجريبية Empirical Coefficifents والمتغيرات الاساسية Fundamental Parameters.

أما بالنسبة لتحضير العينة Sample Preparation فيجب الأخذ فى الاعتبار أن طبيعة سطح العينة ودرجة خشونته roughness قد تؤثر على شدة الأشعة؛ ولذلك تحضر العينات الصلبة بعد طحنها حيث تكبس بعد خلطها فى حامل مخصص لذلك، ويجب الاعتناء بعملية الخلط لأن التحليل يكون لطبقة رقيقة من السطح التى يجب أن تمثل العينة كلها، أما العينات السائلة فتوضع فى خلايا مخصصة لذلك.

١٢-٤-٣ منحنيات المعايرة: Calibation Curves

إذا كان المطلوب تعـيين عنصر واحـد فقط فيكون تكويـن الوسط ثابتا وبذلك يكون امتصاصه ثابتا وكذلك قدرته على تعدد الإثارة ويصبح المطلوب فقط هو إعداد منحنى معايرة ويوضح شكل (١٢-٧) مثال لذلك.



شكل (١٢-٧)

١٢-٤-٤ طريقة المعاملات التجريبية: Empirical Coefficient Method

هذه الطريقة هى الأوسع انتشارا فى استخدامـها فهى مطلوب استخدامها فى حالة السبائك والأسمنت والخامات حيث يلـزم تعيين حوالى خمس عناصر أو أكثر، وشدة الأشعـة من أى عنصر A مثلا تتناسب مع تـركيز العنصر ولكن تعتـمد أيضا على تركيز العناصر B، C، D وذلك بسبب التغير فى التركيز وكذلك تعدد الإثارة.

فى هذه الطريقة لم تعد طريقة رسم منحنيات عيارية كافية حيث إنه يلزم رسم منحنيات كـثيـرة ويستعـاض عن ذلك بتطبيق طريقـة تحليلية حيـث تكوّن مجمـوعة

معادلات آنية تتضمن شدة الخطوط المقاسة عمليا والتركيز المطلوب والمعاملات التجريبية التى تم الحصول عليها من قياسات سابقة لعينات عيارية. وفيما يلى أبسط الطرق المستخدمة.

نفترض أن I_{AP} هى شدة أحد الخطوط من العنصر A النقى فتكون الشدة النسبية لهذا الخط من A هى $I_A / I_{AP} = R_A$ وكتقريب أولى يمكن أن نفترض أن $W_A = R_A$ حيث W_A هى النسبة الوزنية للعنصر A فى العينة.

وهذه المعادلة يمكن تصحيحها لتصبح:

$$W_A = R_A(\chi_{AA} W_A + \chi_{AB} W_B + \chi_{Ac} W_c + ...) \qquad (12\text{-}3)$$

والمعاملات فى هذه المعادلة مثل χ_{AB} تسمى أحيانا المعاملات المؤثرة وهى تقيس الامتصاص نتيجة تعدد الإثارة نتيجة تأثير العنصر B على I_A وتبعا لذلك R_A والمعامل يقاس تأثيره (ثقله) بكمية B الموجودة رغم أنها تعكس فقط تأثير B على R_A وتعتمد قيمتها على العناصر الأخرى الموجودة فى العينة فإذا افترضنا أننا نود تحليل سبائك ثلاثية تحتوى على العناصر C، B، A فإننا فى هذه الحالة نحتاج إلى ثلاث عينات عيارية أى على الأقل عدد يساوى عدد العناصر المطلوب تعيينها وذلك لإيجاد المعاملات χ_{ij} وهذه العياريات يجب أن تغطى نفس مدى التكون مثل المجهول المطلوب تعيينه، ومن القياسات للقيم R_C، R_B، R_A على كل من العياريات الثلاث يمكننا تعيين المعاملات الأربع χ_{ij} من ثلاث مجموعات من المعادلات مثل (12-3) لإجراء تحليل لمادة غير معروفه علينا أن نكوّن ثلاث معادلات تحتوى على قيم R_C، R_B، R_A والمعاملات التسع ثم تحل هذه المعادلات بالإضافة للمعادلة. .

$$W_A + W_B + W_C = 1 \qquad (12\text{-}4)$$

وذلك فى المجاهيل W_C، W_B، W_A وبالطبع مثل هذا الحل للمعادلات يتطلب وجود جهاز حاسب آلى.

والاسبكترومترات الحديثة غالبا تحتوى على حاسب آلى وبرامج خاصة لإتمام التحليل حيث تتم معايرة الجهاز باستخدام عينات عيارية.

١٢-٤-٥ طريقة المتغيرات الأساسية: Fundamental- Parameter Method

فى هذه الطريقة يتم حساب شدة الأشعة الفلورية من التوزيع الطيفى لتغير الشدة مع طول الموجة للأشعة الأولية الصادرة من أنبوبة الأشعة السينية ومعامل الامتصاص الكتلى μ/ρ لكل العناصر فى العينة وكذلك ناتج الأشعة الفلورية لكل العناصر ω.

وإجراء الحسابات يتطلب أن تحول شدة الأشعة المقاسة عمليا I من المادة المجهولة إلى شدة نسبية، ومن مميزات هذه الطريقة أن المطلوب توفره هو فقط العناصر العيارية النقية ومن مساوئها هو الحاجة لوجود حاسب آلى كبير؛ لأن حساب شدة الأشعة لا بد أن يكون تكامليا على كل أطوال الأمواج التى يحتويها الشعاع الأولى الساقط على العينة بالإضافة إلى أن قيم μ/ρ، ω تكون غير معروفة بالضبط وبالأخص للعناصر الخفيفة.

والمعادلات التى تعطى شدة الخطوط بدلالة التركيز التى يتم استنباطها بحسابات المتغيرات الأساسية تكون مشابهة فى شكلها للمعادلات المستخدمة فى طريقة المعاملات التجريبية. هذه الحسابات تعطينا لذلك قيم α_{ij} مباشرة.

١٢-٥ الاسبكترومترات المفرقة للطاقة: Energy Dispersive Spectrometers

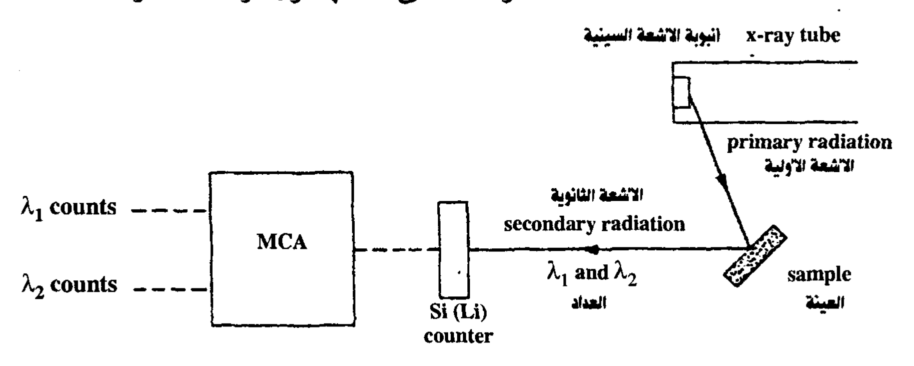
الأجزاء الأساسية للاسبكترومتر المفرق للطاقة هى عداد Si(Li) ومكبر FET يعملان بالنتروجين السائل ومحلل متعدد القنوات Mnltichannel Analyzer (MCA) وهو لا يحتوى على بلورة تحليل وكذلك بسيط من الناحية الميكانيكية ولكن معقد من الناحية الإلكترونية نتيجة وجود المحلل متعدد القنوات (MCA) شكل (١٢-٨).

مميزات مثل هذه الأنواع من الاسبكترومترات تعتمد على خاصيتين:

١- التفريق الممتاز نتيجة عدادات Si(Li) وهى أفضل من عدادات التناسب.

٢- مقدرة المحلل متعدد القنوات على إنجاز تحليل سريع باستخدام ارتفاع النبضات، وهذه الخاصية تجعل هذا النوع من الاسبكترومترات أسرع كثيرا من الاسبكترومتر ذى القناة الواحدة والمحلل متعدد القنوات يمكنه قياس شدة كل خطوط الطيف من العينة فى حوالى دقيقة واحدة، إلا فى حالة وجود عناصر ذات تركيز منخفض، كما أن شدة الأشعة الفلورية

تكون أقوى فى حالة هذا النوع من الاسپكترومـترات، حيث إنها لا تعانى من نقص فى الشدة نتيجة حيودها من بلورة التحليل ولا فى جهاز توازى الأشعة collimator كما هو الحال فى الاسپكترومترات الأخرى.



(شكل ١٢-٨)
الاسپكترومتر المفرق للطاقة

وغياب كل من جـهاز توازى الأشعة وبلورة التحليل يعنى أن أى أنبـوبة أشعة سينية ذات طاقة منخفضة يمكن أن تستخدم فى هذا الجهاز ويكون التيار المطلوب أقل من واحد ميللى أمبـير مقارنة بالاسپكترومتـر ذى البلورة الذى يتطلب أن يكون التيار مسـاويا لعشـرات الميللى أمبـير، ونتـيجـة لعدم الحـاجة إلى طاقـة عاليـة لتشـغيل الاسپكترومتر أنه يمكن أيضا استخـدام مصدر مشع ضعيف الشدة لإثارة العينة بدلا من أنبـوبة الأشـعـة السينـية، ومـثل هذه المصـادر جـعلت من الممكن تصـمـيم سپكترومترات بسيطة يمكنه حملها (portable) محدودة القدرة ولكنها ذات فائدة فى بعض الأعمال مثل تصنيف السبائك، والتنقيب عن الخامات (ore prospecting).

وتفريق (resolution) الاسپكترومتر المفرق للطـاقة يكون أفضل نتيجة أن طول الموجة يكون أقـصر أوالطاقـة تكون أكبر (المعـادلة ١٢-١) العكس صحـيح فى حالة الاسپكترومتر ذى البلورة الذى يتضح من (المعادلة ١٢-١) وإذا كان طول الموجة أكبر من حوالى 1Å يكون الاسپكتـرومتر ذو البلورة له تفـريق أكبر، وهذا المدى يحـتوى على خطوط K_α لعناصر أخف من عنصر الكرميوم (Z = 36) وهذه النتيجة تسرى على بلورة Li F حيث d = 2Å. وحيث إن الـتفريق يـعرف بالكمـية $\Delta\lambda / \lambda$ وهى مقلوب مـعادلة قوة التـفريق $\lambda / \Delta\lambda$؛ لذلك فإن التـفريق الجيـد يعنى قيمـة عددية صغيرة للكمية $\Delta\lambda / \lambda$.

يتضح مما سبق أن الاسپكترومتر ذا البلورة المفرق لطول الموجة يتفوّق على الاسپكترومتر المفرق للطاقة؛ لأن تفريقه أفضل بالنسبة لعناصر كثيرة حيث يستخدم فى التحليل الكمى فى المخاليط بدقة عالية، أما الاسپكترومتر المفرق للطاقة فيستخدم فى التحاليل الدقيقة وفى تصنيع الاسپكترومترات المحمولة حيث يعطى نتائج سريعة شبه كميَّة semi qnantitative.

أسئلة الفصل الثانى عشر:

١- ما هى البلورات الشائع استخدامها كبلورات تحليل وما هى العدادات المستخدمة عادة فى الاسپكترومترات ولماذا؟

٢- اذكر أنواع الاسپكترومترات من حيث الطريقة المستخدمة لإثارة الأشعة المميزة من عناصر العينة.

٣- ناقش الفرق بين التحليل الفلورى بالأشعة السينية والتحليل من حيود الأشعة السينية والتحليل الكيميائى بالطرق العادية.



الفصل الثالث عشر

دراسة المواد الأمورفية بالأشعة السينية

إذا كانت الذرات فى البلورات تتخذ مواقع تشكل شبيكة ثلاثية الأبعاد وتمتد لمسافات معقولة، أى أن لها انتظاما بعيد المدى، فإن السوائل والأجسام الأمورفية لا تتمتع إلا بانتظام قصير المدى.

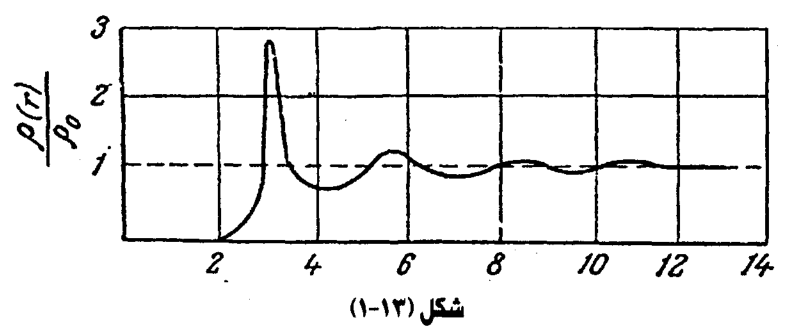
ومعنى هذا أن أقرب الجيران لذرة ما قد تنتظم فى ترتيب معين يشبه تقريبا ما يحدث فى البلورات. إلا أنه على بعد مسافة معينة من تلك الذرة يختفى الترتيب؛ لذلك فإن حيود الأشعة السينية من السوائل يتخذ نمطا يتكون من حلقة واحدة أو عدة حلقات سميكة، وقد اصطلح على تسمية الحلقة الواحدة الهالة الأمورفية، وهى غالبا أعرض بكثير من الانعكاسات الناجمة عن حيود الأشعة السينية من بلورة أحادية وذلك بسبب تباين المسافات بين الذرات المختلفة فى المواد الأمورفية.

وتعالج أنماط الحيود للأشعة السينية من المواد الأمورفية باستخدام فوتومتر لقياس شدة الأشعة بعد حيودها كدالة فى زاوية الحيود. ثم تجرى الحسابات بعد ذلك بطريقة التوزيع الشعاعى (القطرى) وقد يكون الشكل (١٣-١) نموذجا لمنحنى التوزيع القطرى حيث يبدو تغير الكثافة مع المسافة المقاسة بالنسبة لذرة محددة، وتشير القمة الأولى بالمنحنى إلى المسافة بين تلك الذرة وأقرب جيرانها، أما المساحة المحصورة أسفل تلك القمة فتتناسب مع عدد جيران الذرة المعنية.

أما القمة الثانية فــهى أدنى وأكثر اتساعا من الأولى مما يدل على تلاشى النظام أو الترتيب ســريعا إذا ما ابتعــدنا عن الذرة المعنية وغالــبا ما نلجأ إلى مــعادلة «براج» الشهيرة.

$$1.68\ d\ \sin\ \theta\ = \lambda$$

لتقدير المسافة بين أقرب الجــيران بصورة تقريبية، حيث d هى المسافة المطلوبة، وθ الزاوية المناظرة لمنتصف الهالة الأمورفية.



شكل (١٣-١)

منحنى التوزيع القطرى لذرات الزئبق السائل

حيث $\rho(r)$ هى الكثافة عند مسافة r من ذرة محددة

ρ_0 متوسط الكثافة داخل العينة

١٣-١ حيود الأشعة السينية من البلمرات

من المعروف أن مــعظم البلمرات لا تــوجد فى صورة بلوريــة كاملة، أى أن جزءا من المادة يظل فى حــالة غير منتظمة وتبــدو أنماط حيود الأشعة الســينية من ثم وقد ظهرت بها هالة أمورفية عريضة جنبا إلى جنب مع انعكاسات حادة وذات شكل محدد وذلك فى حالة البلمرات التى بها نسبة من التبلر.

وإذا قارنا أنماط حــيود الأشعة الســينية للبلمرات بتلك الخاصــة ببلورات مواد ذات وزن جزيئى منخــفض فإن عــدد الانعكاسات من البلورات ذات درجــة التبلر العاليــة يكون أقل بكثير من مــثيلاتها فى البلــورات العادية. وقد بينت دراسة حــيود الأشعــة السينيــة للمواد ذات الوزن الجزيئى المــرتفع (كالبلمرات) أن المناطــق المتبلورة

داخل البلمرات تكون صغيرة نسبيا، بل إن درجة الانتظام والترتيب بتلك المناطق ليست بالوضوح المألوف في البلورات العادية. وعلى الرغم من هذه الحقائق، فقد أدى تحليل حيود الأشعة السينية من البلمرات إلى معرفة بنية البلمرات وتحديد ما إذا كانت تنتمى إلى التركيب الأيزوتاكتى isotactic أو السنديوتاكتى Syndiotactic . كما أمكن معرفة اتجاهات الجزيئات العملاقة ودرجة ترتيبها ومدى تأثر ذلك بالمعاملات الحرارية والميكانيكية للمواد البوليمرية.

عندما يكون البوليمر على درجة عالية من التبلور فإنه يمكن من حيث المبدأ تعيين ثوابت الخلية الأولية وكذلك الإحداثيات الذرية كما هو الحال فى دراسة التركيب البلورى للبلورات العادية، وتتمثل العقبة الرئيسية فى استحالة إنماء بلورة أحادية من البوليمر بحيث تسمح أبعادها بالدراسة الدقيقة. ولعل ألياف البلمرات وأغشيتها الرقيقة هى أكثر صور البليمرات شيوعا من حيث ملاءمتها للتحليل بواسطة حيود الأشعة السينية. ونتناول فيما يلى مثالين من البلمرات الشائعة:

١ - بولى إثيلين Poly ethylene PE

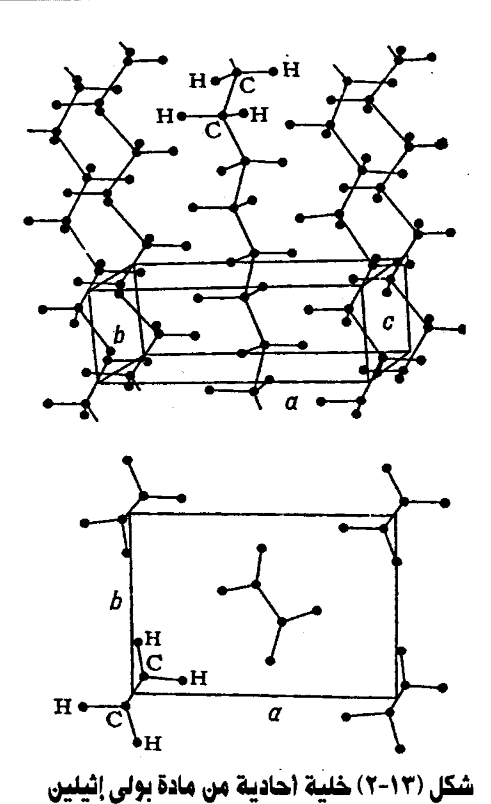
يتميز هذا البوليمر بدرجة عالية من التبلور، وتعتمد نسبة ما به من طور أمورفى على طريقة تحضيره، وإن كانت لا تتجاوز عادة من 30 إلى 40 بالمائة. ونرى فى الشكل (١٣-٢) خلية أحادية من البولى إثيلين. والسلسلة المتعرجة مكونة من ذرات الكربون، حيث تقدر المسافة بين كل ذرتى كربون C--C بنحو 1.54 Å، أما ثوابت الخلية فهى $a = 7.40$، $b = 4.93$ $c = 2.534$ أنجستروم. كما يلاحظ أن الجزيئات العملاقة تنتظم فى خطوط متوازية تمتد بطول المحور C للخلية الأحادية.

وثبت من دراسات حيود الأشعة السينية أن هناك اهتزازات حرارية محسوسة حول محور السلسلة وأن شدة هذه الاهتزازات تزداد بارتفاع درجات الحرارة مما يؤثر على قيمة الثابت «a» حتى يصل إلى 7.65 Å عند درجة حرارة 100 C.

٢- المطاط وصمغ جاوة

لقد أصبح من المعروف أن التحليل الكامل للمطاط الطبيعى ولصمغ جاوه يؤدى إلى تكون مادة «أيزوبرين» Isoprene. ويختلف هذان البوليمران عن بعضهما البعض بشكل حاد من حيث الخواص الفيزيائية نظراً لتباين بنية السلسلة فى كل

منهـمـا؛ إذ تتـرتب مـتـخلفـات الأيزوبرين فى المطاط الطبيعى على هيئة Cis (سيس)، بينما تترتب فى صـمغ جـاوه على هيـئـة Trans (ترانس) وذلك بـالنسـبـة لـلرابطة المزدوجة. وقـد أوضحت بيـانات حـيود الأشـعة الـسينيـة أن «ثابت الشبـيكة» يصل إلى 4.8 Å، وهى فى الغالب المسافة بين مـجموعتى ميـثيـل. وإذا اعتبـرنا أن مـراكز جـميع ذرات الكربون فى جـزىء صمغ جاوه تقع فـى نفس المستوى (راجع الشكـل (١٣-٣)) وكـانت المسـافـة C - O تسـاوى 1.54 Å والمسافة C - C تساوى 1.33 Å أما الزوايا C–C–C و C=C–C فهى على التـــرتيب 109.5Å و125Å، فإن المسافة بين مجـموعتى الميثيل تكون 5.04A



شكل (١٣-٢) خلية احادية من مادة بولى إثيلين

شكل (١٣ - ٣) ←
نموذج لسلسلة جزيئية من مادة المطاط

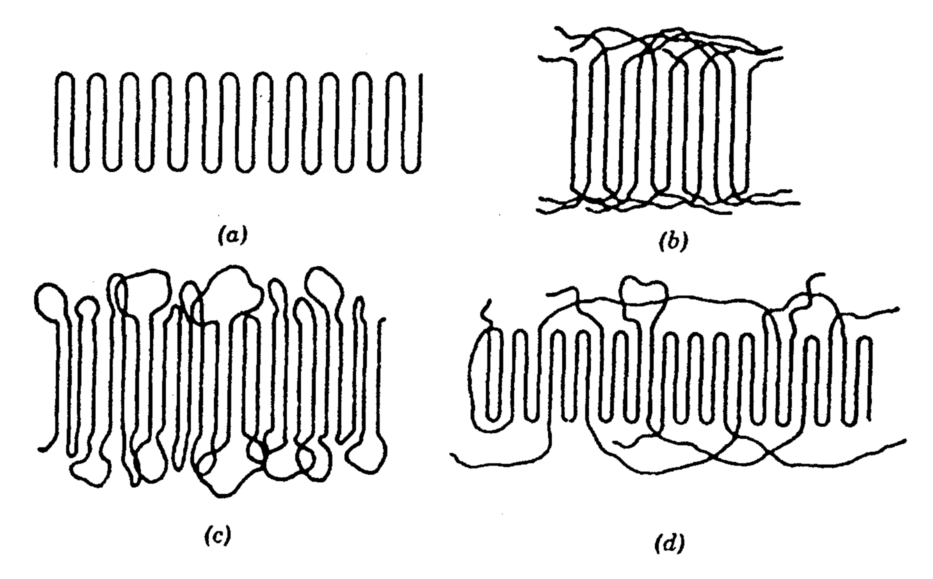
١٣-٢ نسيج البلمرات Polymer Texture

عندما تنتظم جميع الجزيئات العملاقة فى عينة من بوليمر ما بحيث تصير متوازية تحت تأثير إجهاد شد أو غيره، فإن أكثر أنماط الانتظام شيوعا هو ما يطلق عليه النسيج المحورى الذى ينطبق فيه اتجاه السلاسل مع محور النسيج. وعندئذ تصير خواص العينة ثابتة فى جميع الاتجاهات داخل المستوى القطرى الذى يضم ذلك المحور. ويوجد مثل هذا النسيج المحورى فى معظم الألياف الصناعية والطبيعية، بل إن كثيراً من الأغشية تتمتع بوجود مثل هذا الاتجاه إذا تعرضت لتشوه أحادى المحور.

ولا يختلف نمط حيود الأشعة السينية لمثل هذا النسيج (وهو ما يسمى مخطط الأشعة السينية للألياف)، عن الصورة الفوتوغرافية الدورانية لبلورة أحادية. وحيث إن محور الجزىء العملاق يتجه عادة بحذاء محور النسيج، فإن طول الوحدة المونومرية للجزىء العملاق يمكن أن يتحدد بشكل مباشر إذا عرفت المسافة التكرارية.

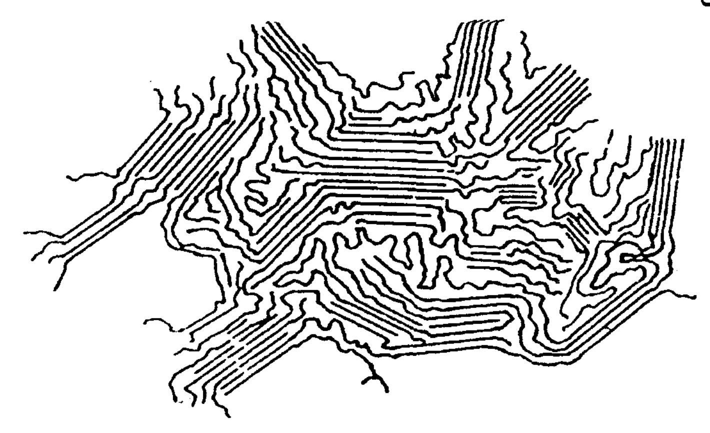
١٣-٣ بنية البلمرات المتبلورة من المصهور

ذكرنا فيما سبق أنه على الرغم من ظهور سمات بلورية فى بعض البلمرات بناءً على صور حيود الأشعة السينية، إلا أن انعكاسات «براج» تبدو عريضة ومبهمة إذا قورنت بتلك الناشئة عن بلورات أحادية. وقد بينت نظرية الحيود أن هذا الاتساع فى الخطوط راجع فيما يبدو إما عن صغر حجم البذرة البلورية وإما عن عيوب فى الشبيكة. أما فى حالة البلمرات فأنماط الحيود تكون غالبا واهية بحيث يصعب التفرقه بين هذين الاحتمالين، وإن كان قد استقر أن صغر حجم البذرة البلورية هو أكبر الاحتمالين. وتشير التقديرات الأولية إلى أن حجم البلورات نادراً ما يزيد على بضع مئات، من وحدات الأنجستروم، كما يشير جانب مهم من الخلفية الناشئة عن التشتت الانتشارى إلى وجود جزء أمورفى داخل تركيب البوليمر شكل (١٣-٤) وهناك اعتقاد بأن سلاسل البوليمر تتراص بإحكام داخل مناطق تناهز أبعادها أبعاد البذرة البلورية، ولكن هذه المناطق تتضمن أيضا بعض القطاعات غير المنتظمة التى لم تتبلور وتنضم بهذا إلى المناطق الأمورفية.



شكل (١٣-٤)
شكل ذو بعدين لطبقات البوليمر.
(a) طيات حاده.   (b) متشابكة.
(c) عرى غير محكمة. (d) تشكيلة من العرى

ومن المعلوم أن سلاسل البلمرات طويلة جدا؛ ولهذا فهى تساهم ببعض القطاعات فى تكوين مناطق بلورية وبجوارها مناطق أمورفية بحيث تنتج فى النهاية بنية مؤلفة ذات طور واحد يعرف بنموذج الجزىء الغروى الهدبى أو البذرة البلورية، الهدبية شكل (١٣-٥).



شكل (١٣-٥)
نموذج غروى هدبى للتركيب البلورى - الامورفى للبلمرات

وقد شاع استعمال مفهوم الجزيء الغروى الهدبى لفترة طويلة نظرا لبساطته، ونجاح النتائج التى أدى إليها ومن بينها الترابط القوى بين المناطق البلورية والأمورفية بما يتيح تكون مادة مؤلفة ذات خواص ميكانيكية جيدة. كما ساعد على سهولة تفسير درجة التبلور بدلالة النسب المئوية للمناطق البلورية والأمورفية المحددة.

١٣-٤ عيوب تركيب البلمرات البلورية

يشوب تركيب البلمرات - عادة - بعض العيوب التركيبية التى تشمل:

١- *العيوب النقطية:*

مثل المواقع الشاغرة فى الشبيكة وكذلك الذرات الخلالية التى تشغل مواقع تجعلها تزاحم فيها الذرات ذات المواقع المنتظمة. وترتبط نهايات السلاسل عادة بمواقع شاغرة؛ ولذا تعتبر عيوبا تركيبية فى حد ذاتها ولأنها تختلف كيميائيا عن باقى السلسلة. أما الذرات الخلالية فقد تكون من مادة غريبة أو تكون مرتبطة بالسلسلة مثل بعض السلاسل الجانبية مثلا.

٢- الانخلاعات:

وتكون من النوع اللولبى أو الحافى (الحدى) وقد تم رصد إنخلاعات لولبية كالتى تصاحب عملية إنماء البلورات فى حالة البلورات البوليميرية الأحادية أو فى البولمرات المتسلسلة.

٣ - عيوب ذات بعدين:

ومن أهمها الأسطح المطوية (انظر الشكل ١٣-٤).

٤- عيوب اضطرابات السلسلة:

وهى تشمل الثنيات وتغير الرص والتعبئة وغيرها.

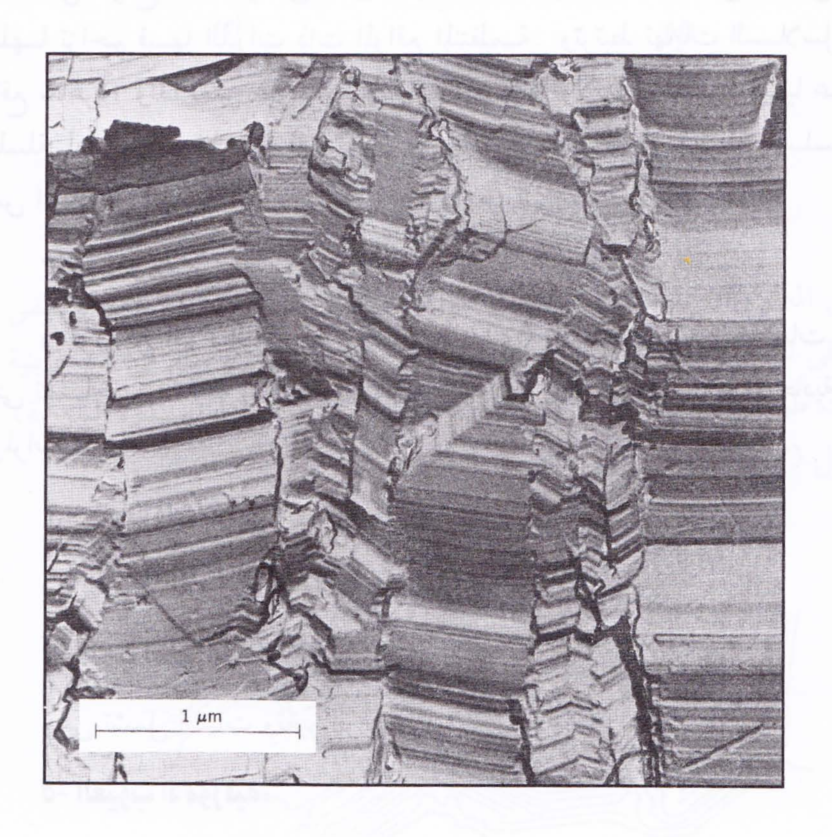
٥- *العيوب الأمورفية:*

وهى اضطرابات فى التركيب من شأنها زعزعة الشبيكة المحيطة بها وذلك باقتلاع ذرات أخرى من المواقع المعتادة داخل الشبيكة.

ومن شأن كل هذه العيوب أن تؤدى إلى تكون مناطق أمورفية موضعية تساعد على حدوث تشتت انتشارى للأشعة السينية، كما تؤدى إلى ظهور شبيكة مشوهة تجعل خطوط الأشعة السينية أكثر اتساعا.

١٣-٥ البلورات ذات السلاسل الممتدة

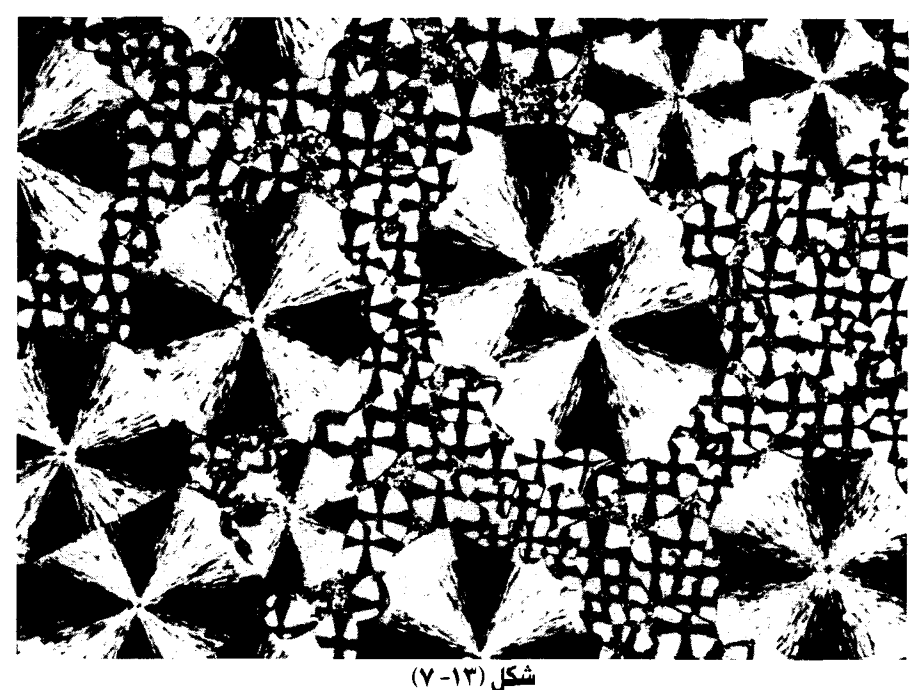
قد يحدث أحيانا أن تتبلور البلمرات من المصهور على هيئة بلورات ذات سلاسل ممتدة كما فى الشكل (١٣-٦) وغالبا ما يشاهد هذا التركيب فى البلمرات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة، وإن كان الأمر يعتمد أيضا على ظروف التبلور ومنها الضغط والتبريد المستخدمين.



شكل (١٣ - ٦)
بلورات من مادة البولى إثيلين الخطية وتوصف بأنها ذات سلاسل ممتدة.

١٣-٦ تركيب الكريات Spherulites

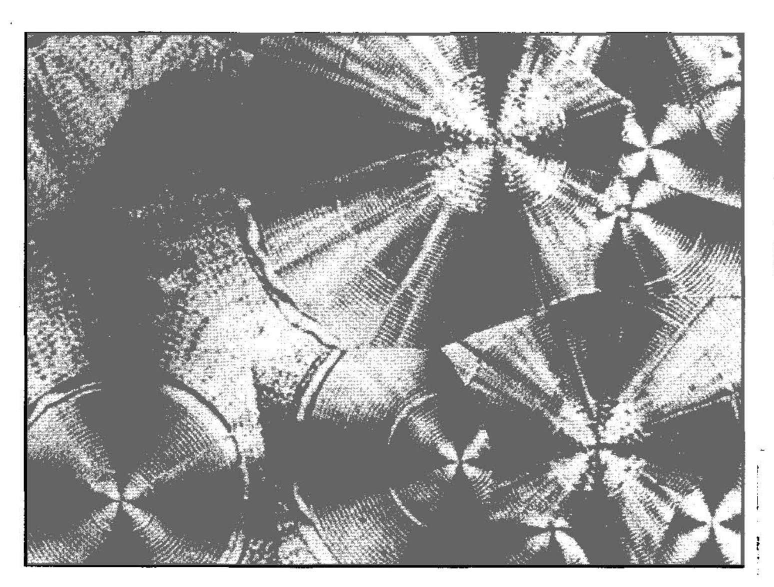
تتميز بعض البلمرات بوجود كريات عندما تتبلور من المصهور وتتجلى تلك الكريات بوضوح عند الفحص تحت الميكروسكوب الاستقطابى (انظر الشكل ١٣-٧). حيث تبدو الكريات كمساحات دائرية مزدوجة الانكسار وذات أشكال شبيهة بالصلبان. وترتبط تأثيرات الانكسار المزدوج بترتيب الجزيئات الذى يحكمه النظام الطبقى المميز فى الكريات، وقد اصطلح على أن الكريات تظهر كنواتج للتبلور الأولى. ومن المثير أن الكريات تتمتع بتركيب بلورى فى حين تكون المناطق فيما بينها ذات طبيعة أمورفية. ويمكن للكريات أن تنمو فى الحجم على حساب المناطق الأمورفية. وقد تكون نقطة البدء فى نمو الكريات، أو نواتها حبيبة غروية، أو أن يتم الإنماء عفويا داخل المصهور.



شكل (١٣-٧)
كريات كما تظهر تحت الميكروسكوب الاستقطابى

وتتمتع الكريات ببنية طبقية، حسبما أوضحت الفحوص بالميكروسكوب الإلكترونى - وذلك بالنسبة لجميع البلمرات. ثم ينتشر التبلور عن طريق نمو الطبقات المنفردة. وإذا ما التقت كريتان أثناء عملية التبلور فإن الطبقات فى كل منهما تمتد عبر

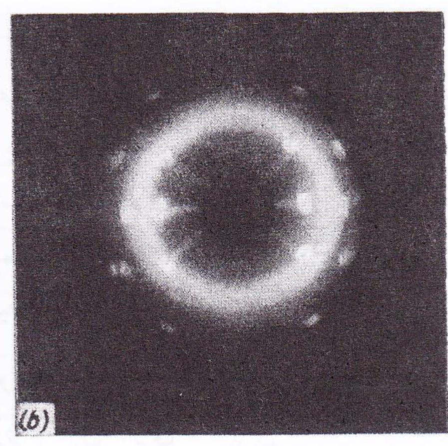
حدودها المشتركة نحو أية منطقة غير متبلورة. ويؤدى هذا إلى تداخل يجعل المادة متماسكة. كما لوحظ أن الكريات المتكونة فى بعض البلمرات ذات بنية حلقية يشوبها التواء دورى فى الطبقات. الشكل (١٣-٨).

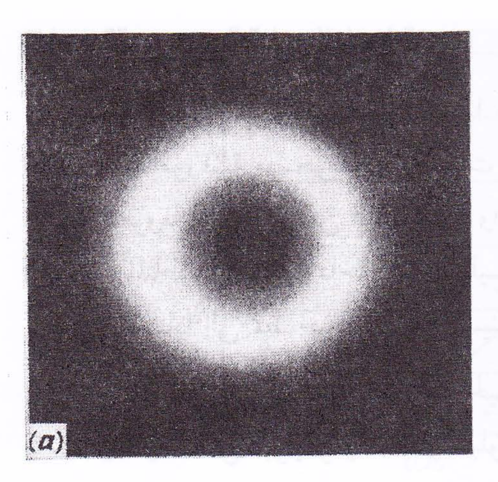


شكل (١٣-٨)
كريات حلقية من مادة بولى ترامیثیلین جلوتارات كما ترى بين مستقطبين متقاطعين فى ميكروسكوب استقطابى

١٣-٧ اتجاه الجزيئات والتبلور بالشد

غالبا ما يكون انتظام الجزيئات العملاقة للبلمرات دليلا على حدوث التبلور عند إجراء عمليات شد؛ ومعنى هذا أن انتظام الاتجاهات يساعد على التبلور لأنه من السهل بناء شبيكة بلورية من جزيئات متوازية. وإن كان التشوه وحده لا يحدث تبلورا فوريا إلا فى البلمرات، وتكون البذور البلورية التى تتكون نتيجة للشد ذات اتجاه محدد. وإذا حدث أنه لم ترصد سوى هالة أمورفية فى نمط حيود الأشعة السينية لبوليمر ما، فإن الصورة تتغير بعد إجراء الشد وحدوث التبلور الشكل (١٣ - ٩) ومثال ذلك ظهور انعكاسات منفردة فى نمط الأشعة السينية للمطاط الطبيعى إذا وقع تحت تأثير استطالة مقدارها 150 بالمائة. وتكون هذه الانعكاسات مصاحبة للهالة الأمورفية ويصير البوليمر تام التبلور إذا زاد انفعال الشد عن 500 بالمائة.



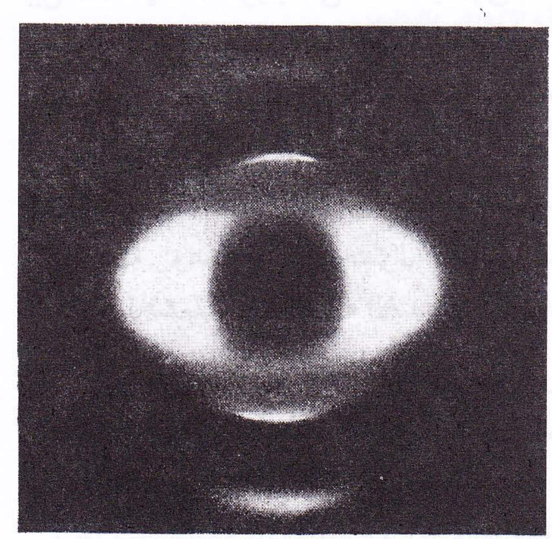


شكل (١٣ -٩)

أنماط حيود الأشعة السينية لمادة بولى أيزوبيوتيلين (مطاط طبيعى)

(a) غير مشدودة ، (b) مشدودة.

ولنأخذ مثالا آخر وهو مادة بولى إثيلين تيرى فثالات، (PET) عندما تتعرض لحدوث شد يصحبه توجيه للجزيئات عند درجات حرارة تحت درجة 800 C . إن نمط الأشعة السينية قبل الشد يناظر نمط الحالة الأمورفية؛ فإذا حدث شد لغشاء أيزوتروبى أمورفى فى اتجاه واحد فإننا نلاحظ ظهور ما يسمى بالعنق، وهو عبارة عن منطقة ذات درجة عالية من توجه الجزيئات العملاقة الشكل (١٣-١٠) وتكون أكثر الانعكاسات وضوحا عند خط المنتصف، أما البقعتان العريضتان عند خط الاستواء فتنشآن من الهالة الأمورفية بعد أن تصطف الجزيئات فى اتجاه واحد.



شكل (١٣-١٠)

صورة لنسيج أمورفى حيث تم شد غشاء من مادة بولى إثيلين تيرى فثالات عند 60° C

١٣-٨ تقدير درجة تبلور البلمرات

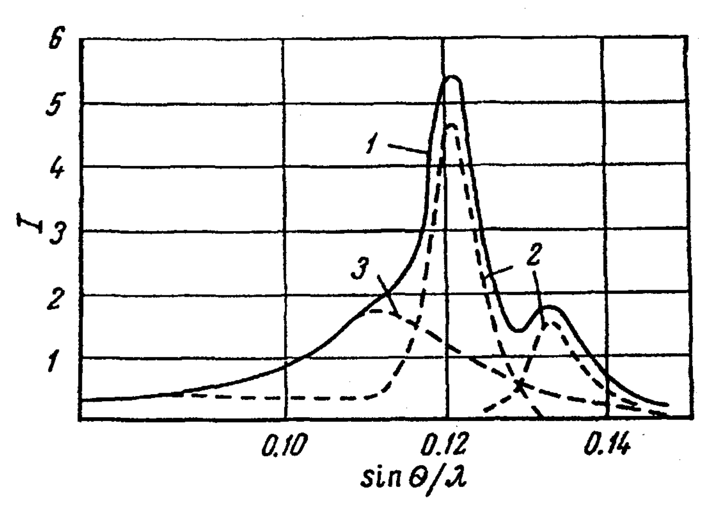
لقد أصبح من المعروف أن شدا مقداره نحو 300 بالمائة للمطاط يؤدى إلى ظهور هالة أمورفية مصحوبة بانعكاسات بلورية، وأصبح هذا النمط لحيود الأشعة السينية معروفا لدى كثير من البلمرات. واستحدثت طرق عديدة لتقدير عدد المناطق البلورية والمناطق الأمورفية داخل بنية البوليمر، أو بمعنى آخر تقدير درجة التبلور فى بوليمرما استنادا إلى نمط حيود الأشعة السينية له.

والآن لنفترض أن لدينا صورتين لحيود الأشعة السينية؛ الأولى لبوليمر أمورفى تماما، والثانية لنفس البوليمر وقد صار متبلورا بشكل جزئى.

علينا فى البداية قياس شدة الهالة الأمورفية فى كل من الصورتين، وإذا اعتبرنا هذه الشدة مقياسا لمقدار المادة الأمورفية داخل العينة فإننا نستطيع أن نعين المحتوى النسبى للمادة الأمورفية فى هذه العينة، بل إن مقدار المادة الأمورفية يساوى النسبة بين شدة الهالة الأمورفية فى هذه العينة إلى الشدة فى العينة تامة الأمورفية. على أنه يجب إجراء القياسات تحت ظروف متطابقة تماما، كما أن يكون حجم العينتين متساويين ولتحقيق هذا الهدف تستخدم آلة خاصة تثبت فى جهاز تصوير الإشعة السينية للتأكيد من أن الأشعة الابتدائية ستسقط بعد اختراق العينة على غشاء فلزى، ثم تظهر الانعكاسات التى تنبعث من الغشاء على أنماط الأشعة السينية للعينة المدروسة. وهكذا يمكن اختزال كل الأنماط إلى ظروف قياسية من حيث زمن التعرض للأشعة وشدة الحزمة الابتدائية.

أما إذا استحال الحصول على عينة أمورفية تماما، فإن منحنى شدة الأشعة السينية الناجمة عن البوليمر المتبلور جزئيا، يتم تقسيمه إلى قطاعات تميز التشتت من المناطق الأمورفية وأخرى تميز المناطق البلورية. ثم يتم تعيين درجة التبلور من النسبة بين الشدة التكاملية للهالة والشدة الكلية للانعكاسات البلورية شكل (١٣ -١١).

وتتناسب درجة التبلور لمادة بولى إثيلين - مثلا - مع النسبة بين المساحة المحصورة تحت القمم البلورية والمساحة المحصورة تحت منحنى شدة الهالة الأمورفية.



شكل (١٣ - ١١)

تعيين درجة تبلور البولى إثيلين

١- منحنى الشدة الكلية.

٢- منحنيا الشدة لقمتين بلورتيين

٣- منحنى الشدة للجزء الأمورفى بالبوليمر.

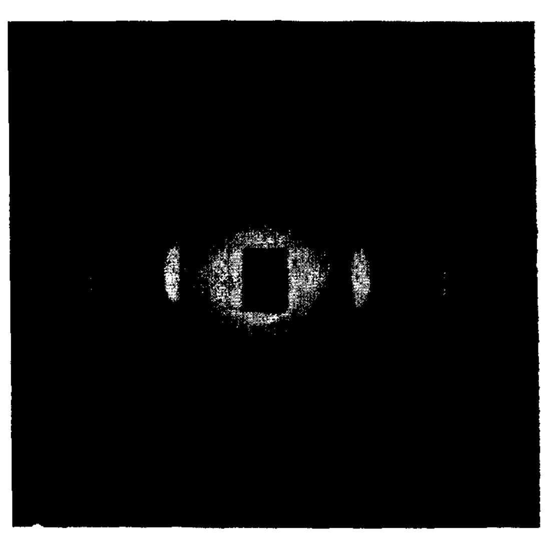
١٣-٩ أنماط الأشعة السينية للبلمرات الأمورفية

إن أول وأقوى هالة أمورفية لمعظم البلمرات هى تلك التى تناظر مسافة بينية مقدارها $d \approx 4.5 - 5$ Å . ومن المعروف أن سلاسل الجزيئات فى البلمرات الأمورفية الخطية تكون متوازية تقريبا، ومعنى هذا أن هذه المسافة هى متوسط البعد بين السلاسل المتجاورة.

ومن جانب آخر، تتيح طريقة التوزيع الشعاعى (القطرى) تفسير أنماط الأشعة السينية للبلمرات الأمورفية. والواقع أن منحنى التوزيع الشعاعى للبلمرات يتضمن بيانات حول المسافات التى تفصل بين السلاسل والمسافات بين أجزاء كل سلسلة فى نفس الوقت، وهذا ما يجعل تفسير مثل هذه المنحنيات أكثر تعقيدا إذا قورن بحالة المواد الأمورفية ذات الوزن الجزيئى المنخفض.

وقد ثبت من تفسيرات منحنيات التوزيع الشعاعى أن سلاسل البلمرات تتخذ اتجاهات يوازى بعضها البعض. ولكن تقدير مدى الانتظام قد يكون محفوفا بالكثير

من الصعوبات. ومن أمثلة ذلك نمط الأشعة السينية لمادة بولى أكريلونيتريل فى صورة ألياف الشكل (١٣-١٢)، حيث تبدو انعكاسات حادة عند خط استوائه فقط بينما لا يحتوى إلا على هالة انتشارية ضعيفة وعريضة. يدل وجود الانعكاسات الحادة على المقاطع المستعرضة للسلسلة والتى تكون شبيكة ذات بعدين فى مستوى يتعامد مع محور ألياف البوليمر. ونظرا لأن الجزيئات تنتمى إلى النوع المسمى «إتاكتيك» فإنه لا يمكن أن تتكون شبيكة بلورية ثلاثية الأبعاد؛ ولذلك لا تظهر انعكاسات إلا كتلك الموجودة عند خط الاستواء. ومن هنا يصعب فى حالة مثل حالة هذا البوليمر - أن نجزم بأنه إمورفى أو بلورى.



شكل (١٣ - ١٢)
نمط حيود الأشعة السينية من مادة الأكريلونيتريل

١٣-١٠ تشتت الأشعة السينية عند زوايا صغيرة

يطلق مصطلح حيود الأشعة السينية بزوايا صغيرة على التشتت خلال مدى ضئيل من الزوايا يتراوح بين عدة دقائق إلى درجة أو درجتين (والدرجة تحتوى - كما نعلم - على ستين دقيقة).

يتيح حيود الأشعة السينية فى هذا المدى من الزوايا الصغيرة الكثير من المعلومات القيمة حول حجم وشكل وترتيب الجسيمات الكبيرة والتى قد تصل أبعادها إلى مئات وآلاف وحدات الأنجستروم. وتستخدم لهذا الغرض آلات تصوير خاصة تصل فيها المسافة بين العينة والفيلم الحساس إلى نحو 20 إلى 50 سنتيمترا.

وينقسم هذا النوع من الحيود إلى قسمين؛ حيث يتعرض نمط الأشعة السينية فى أولها إلى اضمحلال تدريجى فى الشدة حتى تصل إلى الصفر (عند $\theta = 1-2^\circ$)، وعادة ما تكون منحنيات الشدة المتصلة ناجمة عن الحيود من منظومة غير مرتبة من الجسيمات الكبيرة.

أما فى القسم الثانى فإن نمط الحيــود يحتوى على قيم عظمى تدل على وجود ترتيب دورى مرتفع بحــيث يصبح وجود الانعكاســات المنفردة عند درجات صغــيرة دليلا على انتظام ترتيب الجسيمات الكبيرة.

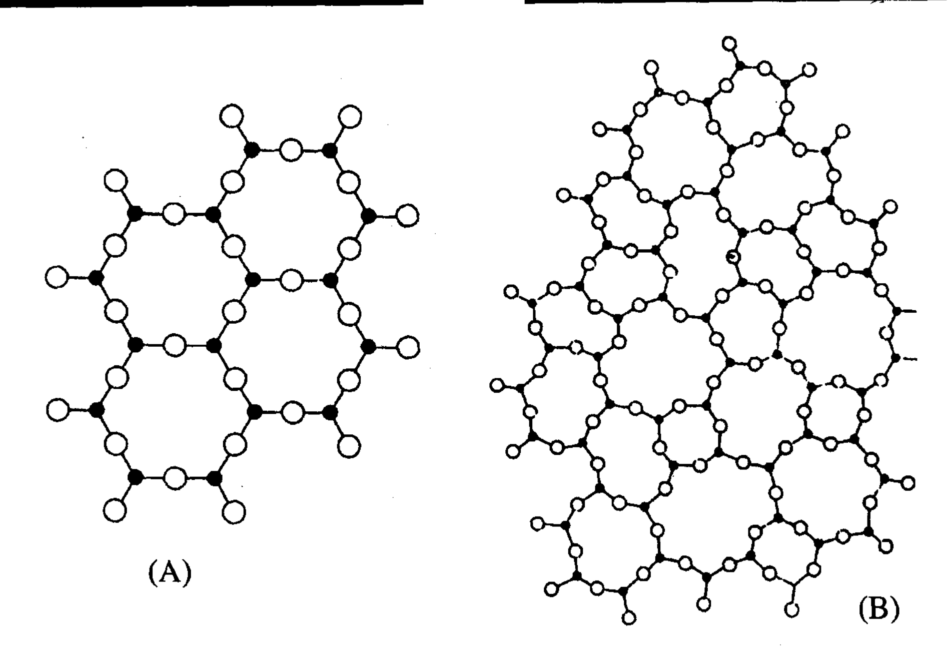
وقد لوحظ وجود هذين النوعين من التشتت فى مختلف البلمرات.

١٣-١١ المواد غير المتبلوره: Non crystalline materials

المواد غيــر المتبلورة هى المواد التى تكون درجة الانتظام فى مــواقع الذرات بها صغيرة جدا حيث قد أوضح ديباى Debye سنة ١٩١٥ أن الانتظام فى المواد المتبلورة ليس ضروريا لحدوث ظاهرة الحيود؛ ففى حــالة السوائل والزجاج والبلمرات نحصل على هالة عريضة ومنتشرة واحدة أو أكثر وذلك بدلا من الخطوط الحادة التى نحصل عليها من المواد المتبلورة.

وفى السوائل والغازات وحيدة الذرات نجد أن مــا يحيط بأى ذرة دائم التغيير إلا أنه توجد درجــة صغيرة من التــرتيب ناتجة عن حقيــقة أن أى ذرتين لا يمكن أن ينفصلا عن بعضهــما البعض بمسافة أصغر من تلك المسافــة المساوية لمجموع أنصاف قطريهمــا، وفى حالة الغازات والســوائل الجزيئيــة تظهر مســافات أخرى فى عــملية الترتيب داخل الجــزيئات وهى أطوال الروابط وكذلــك الزوايا بينها كمــا تظهر ظاهرة تركيبية جديدة فى الزجــاج والپوليمرات الصلبة ألا وهى أن كل ذرة يكون لها ذرات مجــاورة ثابتة على أبعاد مــحددة وفى اتجاهات مــحددة. ويوضح شكل (١٣-١٣) الفــرق فى بعدين بيــن ترتيب الذرات فى البلورة (A) والتــرتيب فى زجــاج له نفس التركيب الكيميائى (A_2O_3) ففى كلتا الحالتين نجد أن ترتيب الذرات O حول الذرات A هو نفس التركيب ولكنه فى حالة البلورة يكون هناك انتظام إضــافى للمجموعات AO_3 حيث يكون الترتيب معادا باطّراد وهو ما يفتقده التركيب فى حالة الزجاج.

ولا يوجد خط فاصل واضح بين المواد المتبلورة والمواد الأمــورفية، فكلما قل حجم البلورات المكونة للعينة يزداد عرض الخطوط المكونة لشكل الحيود حتى تتلاشى حدود الخطوط الضعيفــة. أما الخطوط القوية فتكوِّن الهالة المنتشرة المميزة للمواد غير المتبلورة وبحساب أبعاد البلورات المكونة للــعينة من هذه الخطوط (النطاقات) العريضة نجد أنها غــالبا ما تكون فى حــدود واحدة أو اثنتين من أبعاد الوحــدات البنائية وهى



شكل (١٣-٣) رسم فى بعدين يوضح الفرق بين تركيب البلورة A والزجاج B الذى له نفس التركيب الكيماوى A_2O_3

نتيجة يصعب تفسيرها على أساس تركيب منتظم ومتكرر، وكما أوضحنا فيما قبل فإن درجة من الانتظام تظهر حتى فى السوائل والزجاج كما تظهر فى معظم الأجزاء الصغيرة من المواد المتبلورة وعلى هذا فيبدو أنه من الأوفق أن نستخدم التعبير بأن هذه المواد هى مواد غير متبلورة بدلا من اعتبارها مواد أمورفية حيث إن التعبير الأخير يعنى أنه لا يوجد أى نوع من الترتيب (الخلو من أى نوع من الترتيب).

ورغم أن شدة التشتت من المواد غير المتبلورة يمكن التعبير عنها بدلالة متغير زاوى واحد مثل θ أو 2θ أو $\sin\theta$ فقد وجد أنه من الأفضل توضيح اعتمادها على القيمة $\sin\theta/\lambda$ ونتيجة لعدم وجود انتظام فى التركيب لهذه المواد فإن شكل الحيود لها يفتقر إلى وجود فرق فى التشتت فى الاتجاهات المختلفة ويكون لهذا التأثير المباشر وهو أن شدة الأمواج المشتتة التى نحصل عليها تحمل معلومات تسمح بتعيين الأبعاد بين الذرات ولكن ليس اتجاهها وتكون النتيجة التى يمكن الوصول إليها هى دالة توضح التوزيع القطرى أى تبين كثافة الذرات أو الإلكترونات كدالة فى المسافة بين ذرة أو إلكترون يؤخذ كمرجع فى التركيب.

١٣-١١-١ تحليل التوزيع القطرى Radial Distribution Analysis

الخلفية النظرية:

وضع ديباى الأسس النظرية لعملية التحليل بالتوزيع القطرى حيث أوضح أن شدة التشتت بواسطة صف من الذرات فى مادة غير متبلورة عند زاوية θ تعطى بالمعادلة :

$$I = \sum_{m} \sum_{n} f_m \; f_n \; \frac{\sin s \; r_{mn}}{s \; r_{mn}} \qquad (13-1)$$

حيث . .

$$s = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda}$$

f_m ، f_n هما معاملا التشتيت الذرى للذرات m ،n، r_{mn} هو مقدار المتجه الذى يفصل بين الذرتين، وتجرى عملية التجميع على كل أزواج الذرات فى التركيب.

المعادلة (13-1) يمكن أن تنطبق على صفوف الذرات بافتراض كل الأوضاع فى الفراغ وهو ما يتحقق فى حالة المواد غير المتبلورة بدون دوران العينة، كما أن هذه المعادلة توضح أنه بالإمكان الوصول إلى الشكل الذرى الصحيح وذلك عن طريق مقارنة التشتت العملى مع التشتت النظرى المحسوب لعدة أشكال من التركيب الذرى، وهذه الطريقة المبنية على التجربة والخطأ اتُّبعت فى المراحل الأولى لمثل هذه الدراسات وأدت إلى نجاح بدرجات متفاوتة ولكن بعد ذلك أمكن تطبيق نظرية تكامل فورييـر التى اقترحـها Zernicke and Prins [Fourier integral theorem]. للحصول على ما يسمى دالة التوزيع القطرى (radial - distribution function) للعينة بدون أية افتراضات لتركيبها وتطبيق نظرية تكامل فوريير تتم على الوجه الأكمل بدون عقبات فى حالة المواد التى تتكون من نوع واحد من الذرات وعندئذ تصبح المعادلة (13-1) كالآتى:

$$I = N f^2 \sum_{m} \frac{\sin s \; r_{mn}}{s \; r_{mn}} \qquad (13-2)$$

وهذا إذا افترضنا أن ما يحيط بأى ذرة هو مثل ما يحيط بأى ذرة أخرى وحيث أنه عند إجراء التجميع فى المعادلة (2-13) تصبح كل ذرة بدورها ذرة مرجعية فإنه يصبح عندنا عدد N من العناصر فى المعادلة نتيجة لتفاعل كل ذرة مع نفسها وتكون قيمة كل عنصر من هذه العناصر هى الوحدة لأنه عندما تؤول r_{mn} إلى الصفر $(r_{mn} \rightarrow 0)$ فإن القيمة $(\sin s\, r_{mn}) / (s r_{mn})$ تصبح الوحدة، وعلى هذا فالمعادلة (2-13) يمكن أن تكتب بالشكل الآتى:

$$I = N f^2 \left[1 + \sum_{m'} \frac{\sin s\, r_{mn}}{s\, r_{mn}} \right] \qquad (13-3)$$

وذلك إذا كان التجميع لا يسرى على الذرة عند المركز.

والآن يمكن اعتبار أن توزيع الذرات حول ذرة مرجعية يمثل بدالة مستمرة ويمكن استبدال التجميع بالتكامل..

$$I = N f^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\,\pi\, r^2\, \rho(r)\, \frac{\sin s\, r}{s\, r}\, d\, r \right] \qquad (13-4)$$

حيث $\rho\,(r)$ هى عدد الذرات فى وحدة الحجوم على مسافة r من الذرة المرجعية، $4\,\pi\, r^2\, \rho(r)$ هو عدد الذرات المحتواة فى قشرة كروية لها نصف قطر r وسمك dr وإذا كانت ρ_0 هى متوسط كثافة الذرات فى العينة فإن المعادلة (4-13) يمكن كتابتها على الصورة:

$$I = N f^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\,\pi\, r^2\, \{\rho(r) - \rho_0\}\, \frac{\sin s\, r}{s\, r}\, d\, r + \int_0^\infty 4\,\pi\, r^2\, \rho_0\, \frac{\sin s\, r}{s\, r}\, d\, r \right] \qquad (13-5)$$

والتكامل الثانى فى هذه المعادلة يساوى صفرا إلا إذا كانت s صغيرة جدا حيث تكون شدة الأشعة المشتتة لا يمكن فصلها عن الشعاع الأصلى ولا يمكن مشاهدتها، وعلى هذا فإذا اقتصر الاهتمام على ما نحصل عليه عمليا فإن المعادلة (5-13) تصبح..

$$\frac{1}{N f^2} - 1 = \int_0^\infty 4 \pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin s r}{s r} d r \qquad (13-6)$$

وباستخدام نظرية تكامل فورييـر Fourier integral theorem تؤول المعادلة (13-6) إلى . .

$$r \{\rho(r) - \rho_0\} = \frac{1}{2 \pi^2} \int_0^\infty Si (s) \sin r s \ d s$$

أو . .

$$4 \pi r^2 \rho (r) = 4 \pi r^2 \rho_0 + \left(2r/\pi\right) \int_0^\infty s\, i (s) \sin r s \ d s \qquad (13-7)$$

حيث . .

$$i (s) = \frac{1}{N f^2} - 1 \qquad (13-8)$$

وقد كـان ديباى ومـينك Debye and Menke هما أول مـن استخـدم نظرية تكامل فورييرلدراسة المواد غـير المتبلورة التى تتكون من نوع واحد من الذرات وهو الزئبق وبعد ذلك أدخلت تعديلات على المعادلة (13-1) لتصبح صالحـة للاستخدام فى حالة وجود أكثر من نوع واحد من الذرات ولكى تصبح . .

$$I = N \sum_{\rho} f_\rho^2 + \sum_{m}^{m \neq n} \sum_{n} f_m \ f_n \ \frac{\sin s \ r_{mn}}{s \ r_{mn}} \qquad (13-9)$$

حيث m، n، . . . هى رمـوز للذرات المختلفـة التى تكوِّن وحـدة التركـيب (جزىء على سـبيل المثال) التى تشكل العـينة بكاملها، N هو عدد هذه الوحدات. ويسرى التجميع الأول على كل الذرات المكونة لوحدة التـركيب، أما التجميع الثانى فيـسرى على كل زوج من الذرات فى العـينة بصرف النظر عن انتـمائهمـا لوحدة التركيب.

والآن بالنظر إلى توزيع الذرات حـول أى ذرة تُؤخذ كمـرجع على أنه توزيع مستمـر نفترض أن ذرة من النوع m هى الذرة المرجعيـة وأن متوسط عدد الذرات

من الأنواع m، n، . . . التى توجد فى منطقة قشرية دائرية لها نصف قطر r وسمك dr هى a_m، a_n، . . . وغيرها.

والآن يمكن أن نُعرِّف دالة الكثافة ذات الوزن (ρ_m (r)) كالآتى :

$$4 \pi r^2 \rho_m (r) = \sum_m a_m f_m \tag{13-10}$$

حيث يجرى التجميع على كل الذرات فى وحدة التركيب التى اختيرت مسبقا وبذلك تصبح المعادلة (13-9) كالآتى:

$$I = N \left[\sum_m f_m^2 + \sum f_m \int 4\pi r^2 \rho_m(r) \frac{\sin s r}{s r} dr \right] \tag{13-11}$$

وإذا افترضنا أن معامل التشتت للذرة m يمكن أن يعبر عنه بدلالة معامل التشتت للإلكترون f_e كالآتى:

$$f_m = k_m f_e \tag{13-12}$$

حيث k_m هو عدد الإلكترونات فى الذرة m وهذا يعنى الافتراض أن تغير f مع الزاوية θ (زاوية الحيود أو التشتت) هو تغير واحد لكل الذرات، وهذا يعتبر تقريبا مقبولا للذرات التى لا تختلف اختلافا كبيرا فى عددها الذرى ودالة الكثافة الذرية ρ_m (r) فى المعادلة (13-10) يمكن الآن أن يعبر عنها بدلالة f_e كالآتى:

$$\rho_m(r) = f_e \, g_m(r) \tag{13-13}$$

g_m(r) هى دالة الكثافة الإلكترونية.

وبالتعويض من المعادلتين (13-12)، (13-13) فى المعادلة (13-11) نحصل على . .

$$I = N \left[\sum_m f_m^2 + 4 \pi f_e^2 \int \left\{ \sum_m k_m \, g_m(r) \right\} r^2 \frac{\sin s r}{s r} d r \right] \tag{13-14}$$

وبالمثل فى حالة اشتقاق المعادلة (13-6) من (13-4) فالمعادلة (13-14) يمكن أن تصير كالآتى:

$$\frac{1}{N} - \sum_m f_m^2 = 4\,\pi\, f_e^2 \int_0^\infty \sum_m k_m \{g_m(r) - g_0\} r^2 \frac{\sin s\, r}{s\, r}\, d\, r \qquad (13-15)$$

وبتطبيق نظرية تكامل فوريير نحصل على:

$$4\pi r^2 \sum_m k_m g_m(r) = 4\pi r^2\; g_0 \sum_m k_m + \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty s\; i(s) \sin r\, s\, d\, s \qquad (13-16)$$

حيث..

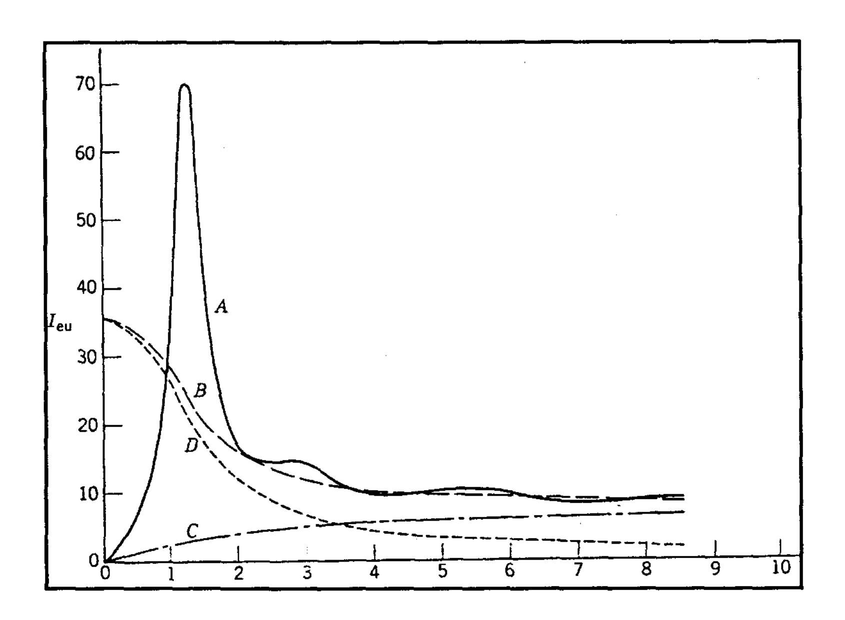
$$i\,(s) = \frac{\left(\frac{1}{N} - \sum_m f_m^2\right)}{f_e^2} = \sum_m Z_m \left(\frac{1}{N \sum_m f_m^2} - 1\right) \qquad (13-17)$$

وفى هذه المعادلة Z_n تكون هى العدد الذرى للذرات من النوع m .

تعيين دالة التوزيع القطرى باستخدام المعادلة (13-17) أو (13-16) يتم على مرحلتين أولهما التقييم العددى للدالة i (s) من البيانات العملية وثانيتهما الحساب العددى للتكامل $\int_0^\infty s\; i\,(s) \sin r\, s\, d\, s$.

ومن ناحية المبدأ تنطبق المعادلتان على التشتت الذاتى وغير الذاتى ويمتد التكامل فى هاتين المعادلتين لقيم كبيرة للكمية s كما أن تكامل المعادلة (13-14) يقترب من الصفر كلما كبرت قيمة s ، وبذلك فإن شدة الأشعة الذاتية المشتتة I (coherent) تقترب من قيمة الأشعة المستقلة الذاتية المشتتة Nf^2 (independent coherent scattering) عند القيم الكبيرة للكمية s وهذا يبدو واضحا فى شكل (١٣-١٤) عند مقارنة المنحنى العملى (A) بالمنحنى (B) للأشعة المستقلة الذاتية المشتتة لمادة البولى أيزوبرين ونعنى بالتشتت المستقل الذاتى التشتت النظرى (hypothetical) من مجموعة من الذرات عندما تقوم كل ذرة بتشتيت الأشعة منفردة (غير معتمدة على باقى الذرات) وبذلك لا يحدث تداخل بين الموجات، ومن الواضح أن مجموع التشتت الذاتى المستقل الحادث من عدد N من

الذرات التى لها معامل تشتت ذرى f_m سيكون مساويا للكمية Nf_m^2 من وحدات الإلكترون (انظر الشكل D الذى يوضح المنحنى لقيمة N = 1).



شكل (١٣-١٤)
منحنى التشتت العملى والمستقل لأحد العينات التشتت العملى (A). التشتت العملى الكلى (B). التشتت غير الذاتى (C). التشتت المستقل الذاتى (D)

وبجمع التشتت الذاتى (D) على التشتت غير الذاتى المستقل نحصل على التشتت غير المستقل (B).

وعمليا يكفى أن تقاس زاوية التشتت للحد الذى تكون فيه كبيرة بدرجة كافية تجعل i(s) تصل للصفر وفى معظم المواد غير المتبلورة نصل إلى هذه الحالة عندما تصل قيمة s إلى 8 أو 10.

وفى العادة تستخدم أشعة ذات طول موجة قصير مثل $M_0 K_\alpha$ لتعطينا أشعة حيود لها قيمة كبيرة لـ s وللحصول على الأشعة ذات القيم الصغيرة لـ s تستخدم أشعة ذات طول موجة كبير وهذا يكون أفضل وذلك للحصول على تفريق كبير.

بالنظر للمعـادلتين (8-13) ، (17-13) نلاحظ أن I يجب أن تكون وحـداتها مثل وحدات Nf^2 أو $N \sum_m f_m^2$ وهذا يمكن إحرازه بمقارنة منحنى التـشتت العملى الذى يمثل التشتت الذاتى وغيـر الذاتى والمنحنى النظرى عند القيم الكبيرة لـ S وبعد ذلك يطرح التـشتت النظرى غيـر الذاتى من المنحنى العـملى وبذلك يبقى التـشتت الذاتى المرغوب فيهI تفسيرا لطريقـة التصحيح للتشتت غيـر الذاتى تفترض أن شدة الأشعة المشتتة الكلية (ذاتية وغير ذاتية) بواسطة ذرة عددها الذرى Z هى . .

$$I_t = I_e \left[f^2 + R(Z - \Sigma f_n^2) \right] \qquad (13\text{-}18)$$

حيث I_e هو تشتت الالكترون الواحد، f_n هو معامل التشتت للالكترون n فى الذرة، R هو معامل الارتداد الذى يمكن أن يعطى قيمة مقدارها الواحد بدون خطأ كبيـر إلا فى حالة المواد ذات العدد الذرى المنخـفض القيم $I_e R(Z-\Sigma f_n^2), I_e f^2$ تمثل التشـتت الذاتى وغيـر الذاتى للذرة. إذا افتـرضنا أن I_e تسـاوى الوحدة فـإن كلا النوعين من التشتت يكون بالوحدات الإلكترونية.

منحنى شدة الأشعة المقاس لا يمكن مقارنته بالمنحنى النظرى إلا بعد تصحيحه لأى تشوهات تتغير زاوية التشتت مثل الامتصاص والاستقطاب فالشعاع وحيد الموجة المشتت بواسطة عينة ما تقل شدته بالمعامل.

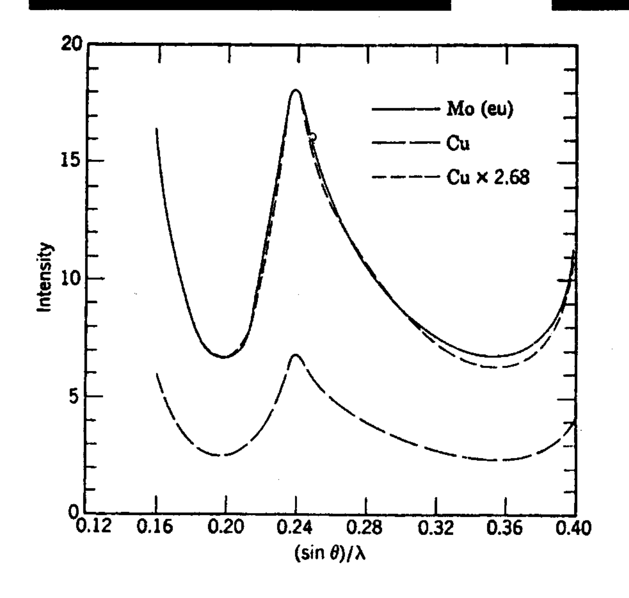
$$\rho = \frac{1 + \cos^2 2\theta' \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta'} \qquad (13\text{–}19)$$

حيث θ` هى زاوية براج لمستوى الأنعكاس.

وتصحيح شدة الأشعـة المشتتة نتيجة عامل الامتـصاص يمكن إهماله فى حالة المواد العضوية عند استخدام أشعة شديدة النفاذية قصيرة الموجة (مثل $M_O\, k_\alpha$).

مثال عملى:

دراسة تركيب الكربون الأسـود كانت أول الدراسات التى أجريت باسـتخدام هذه الطريقة حـيث أوضحت هذه الدراسات بواسطة وارين أن مـادة الكربون ليست مادة غير متبلورة ولكنها تحتوى على مستويات من الجرافيت.



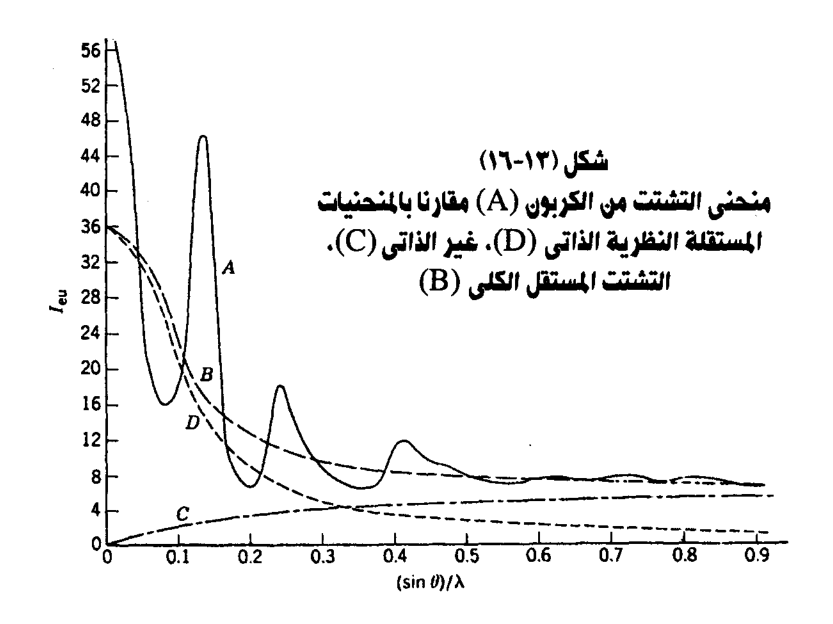
شكل (١٣-١٥)
تسوية منحنى التشتت من اشعة النحاس بذلك الناتج من اشعة الموليبدنيوم

يوضح شكل (١٣-١٥) شدة أشعة الموليبدينوم المشتتة بعد إجراء التصويبات عليها كدالة فى $\sin\theta/\lambda$ باستخدام المعادلة (13-1) وبمقارنة المنحنيات B فى المنطقة من $\sin\theta/\lambda = 0.675$ إلى $\sin\theta/\lambda = 0.85$ يمكن استنتاج معامل التحويل لشدة أشعة التشتت للموليبدينوم إلى الوحدات الإلكترونية (electron units) كما هو موضح بالجدول (١٣-١) وشدة الأشعة المشتتة من أنبوبة الموليبدينوم تستخدم بعد ذلك للحصول على معامل التحويل لشدة الأشعة المشتتة من أنبوبة النحاس إلى الوحدات الإلكترونية وذلك بإيجاد حاصل ضربها فى المعامل 0.538 وإعادة رسمها مع منحنى النتائج الخاص بأشعة النحاس.

وبيانات شدة التشتت للنوعين من الأشعة أعطت نتائج جيدة فى المنطقة من $\sin\theta/\lambda = 0.16$ إلى $\sin\theta/\lambda = 0.40$ ولذلك فقد استقر الرأى على مقارنة شدة الأشعة المشتتة من أنبوبة الموليبدينوم وأنبوبة النحاس عند قيم صغيرة للفواصل inter-vals فى هذا المدى للوصول لمعامل التسوية normalizing factor الأمثل. ويوضح شكل (١٣-١٥) شدة الأشعة من أنبوبة النحاس بعد عملية التسوية لوحدات الإلكترون بمعامل 2.68 أما الشكل (١٣-١٦) فيعطى الشكل النهائى لمنحنى شدة الأشعة (A) بالوحدات الإلكترونية من كلا النوعين من الأشعة وللمقارنة يوضح الشكل منحنيات التشتت النظرية المستقلة للكربون [المنحنى الذاتى (D) والمنحنى غير الذاتى (C) ومجموعهما(B)].

جدول (١٣-١)
استنتاج معامل التحويل لشدة أشعة التشتت للموليدنوم إلى الوحدات الإلكترونية

$\sin\theta/\lambda$	I_{M0}	B(eu)	B/I_{M0}	
0.675	12.4	7.0	0.565	
0.700	13.0	6.9	0.531	
0.725	13.1	6.8	0.519	
0.750	12.5	6.7	0.536	
0.775	12.3	6.7	0.545	
0.800	12.6	6.8	0.540	
0.825	12.6	6.7	0.532	
0.85	12.4	6.6	0.532	
			0.538	المتوسط



شكل (١٣-١٦)
منحنى التشتت من الكربون (A) مقارنا بالمنحنيات المستقلة النظرية الذاتى (D)، غير الذاتى (C)، التشتت المستقل الكلى (B)

والبيـانات العددية المطـلوبة يمكن تفهـمها من المـعادلة (13-8) ، بدلالة دوال التشتت المستقل B، C، D للمنحنيات (13-14)،(13-16).

$$\therefore i(s) = \frac{I - N f^2}{N f^2}$$

$$= \frac{(A-C) - D}{D} = \frac{A - B}{D} \qquad (13-20)$$

ولحساب التكامل فى المعادلة (13-7) وهو..

$$\sum si(s)(\sin\ rs)\,\Delta s$$

تختار قيمة Δs بحيث تكون صغيرة بمقدار كاف لإظهار تفاصيل منحنى السعة Si(s) ومعظم المواد غير المتبلورة تكون قيمة $\Delta s \approx 0.10$ مناسبة لإظهار كل التفاصيل اللازمة كما أنها تسـمح بحساب قيمة r عند فواصل لا تتعدى 4 أو 5، وللحصول على تفرقة جيدة عند قيم r الكبيرة يجب أن تقل قيمة Δs إلى حوالى 0.05.

والطريقة الوحيـدة لزيادة عدد قيم r المحسـوبة لزيادة التفاصـيل لدالة التوزيع القطرى تكون بزيادة عدد أقسام الدورة.

أمـا الكثافـة الذرية ρ_o فى المعادلة (13-7) فإنه يـمكن حسابـها من الكثـافة المشاهدة عمليا للمادة الصلبة بواسطة العلاقة..

$$\rho_0 = \frac{d\,N}{A \times 10^{24}}$$

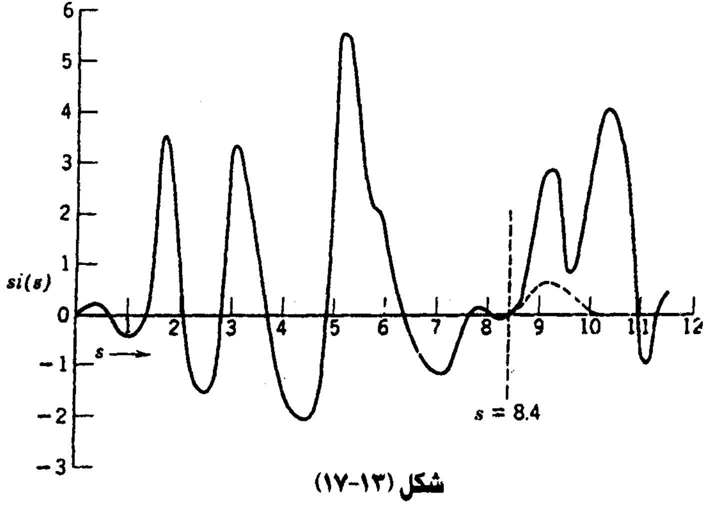
حيث d هى الكثافة بالجرام/ سم^3، N عدد أفوجادرو، A الوزن الذرى فإذا اعتبرنا أن كثافة الكربون 2.25 gm/cc فإن قيمة ρ_o تساوى ..

$$\rho_0 = \frac{2.25 \times 6.02 \times 10^{23}}{12 \times 10^{24}} = 0.113$$

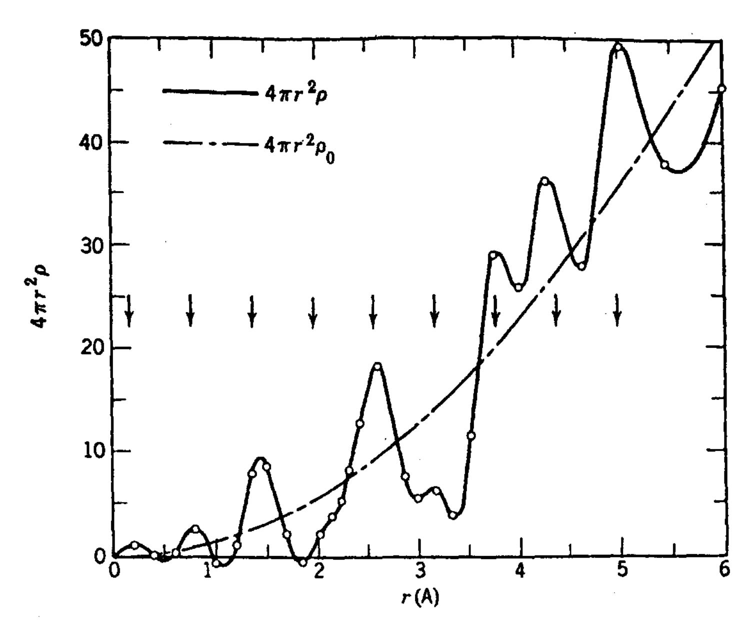
والمعادلة (13-7) يمكن أن تأخذ الصورة..

$$4\pi r^2 \rho(r) = 1.420\, r^2 + 0.066\, r \sum s\, i(s) \sin rs \qquad (13-21)$$

الخط المتـصل فى الشكل (١٣-١٨) هو دالة التـوزيع القطرى للكـربون كمـا حسبت. بالمعادلة (13-21) باستـخدام كل بيانات السعـة المأخوذة من الشكل (١٣-١٧) أما المنحنى النقطى فهو يمثل متوسط التوزيع الذرى فى العينة.



شكل (١٣-١٧)
دالة السعة العملية si(s) لمادة الكربون



شكل (١٣-١٨)

أسئلة على الفصل الثالث عشر:

١- ما هى العيوب التركيبية فى البلمرات البلورية.

٢- أذكر باختصار طرق تعيين درجة تبلور البلمرات.

٣- اشرح كيفية تشتت الأشعة السينية عند زوايا صغيرة.



الباب الخامس

بعض أنواع البلورات ذات المواصفات الخاصة

الفصل الرابع عشر:

أشباه البلورات وتماثلها والبلورات النانومترية

الفصل الخامس عشر:

البلورات السائلة وتطبيقاتها

الفصل الرابع عشر

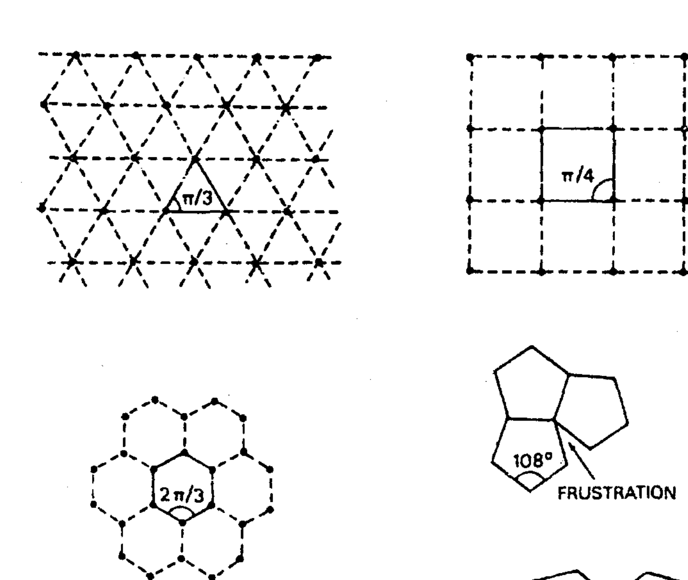
أشباه البلورات والبلورات النانومترية

مقدمة:

استقر فى الأذهان ولفترات بعيدة أن المادة المكثفة تتجلى فى صورة بلورة صلبة، بل إن فيزياء الجوامد ظلت هى فيزياء البلورات إلى حد بعيد. وقد مر بنا فى الأبواب السابقة أن البلورات تتمتع بتماثل انتقالى كامل يؤدى بالضرورة إلى قواعد اختيار مهمة يمكن تطبيقها بنجاح عند تفسير نتائج التجارب ووضع النماذج النظرية المفسرة لسلوك الجوامد على أن الاهتمام بالمواد غير البلورية قد اتخذ أبعاداً كبيرة فى العقود الأخيرة. . وهنا يجب أن نفهم مصطلح «غير البلورية» على أنه افتقار المادة للتماثل الانتقالى الصريح، وتتراوح هذه المواد غير البلورية؛ من السوائل والمواد الصلبة الأمورفية إلى بعض البُنى (جمع بنية) غير المتناسبة. إلا أن السوائل والمواد الأمورفية قد تحتوى على القليل من الانتظام الذى ينحصر أحيانا فى تجمعات من الذرات. أما الهياكل غير المتناسبة فيمكن وصفها على أنها شبيكات دورية بها ذرات قد زحزحت مواضعها بالنسبة لمواقع الشبيكة. كما أن الشبيكة ودورية الإزاحات ليست فى تناسب ثابت.

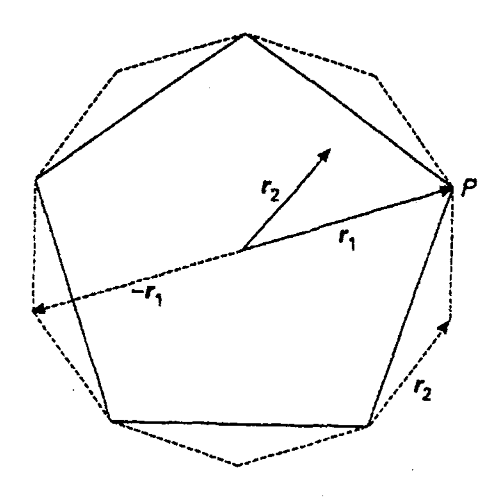
أما الهياكل شبه الدورية أو ما يطلق عليه «أشباه البلورات» «Quasi crystals» فهى مواد غير بلورية ولكنها تتمتع بنظام بعيد المدى، كما أنها تفتقر إلى دورية ثلاثية الأبعاد، بل وإلى شبيكة غير متناسبة الهيكل.

وقد درسنا أن عمليات التماثل الدورانية قد تتم عن طريق محاور ذات طيتين أو ثلاث أو أربع أو ست طيات، أمـا عمليات الدوران بواسطة محـاور ذات خمس طيات أو أكثر من ست طيات فـغير مسموح بها. ولو تخيلنا مـجموعة من البلاطات الخمـاسية المستـوية بحيث تكون زاوية كل رأس من الخمـسة هى 108° لوجدنا أنها تحدث كل 3.333 مرة على مدى الزاوية 2π؛ ولذلك لا نستطيـع توزيع سوى ثلاثة مضلعات وفجـوة زاوية مقدراها 36° حول أية نقطة من «نقط الشبيكة» (شكل ١٤-١). وإذا افترضنا أيضـا أن لدينا شبيكة «براڤيه» ذات بعدين وأن الشبـيكة مبنية على خلية خماسيـة الأضلاع فإن نقطة من نقط الشبيكة عند r_1 وأخرى عند مركز الخلية سيـحتمـان أن تكون هناك نقطة عند $-r_1$. وليس هذا ممكنا فى واقع الأمر. (شكل ١٤-٢). على أنه من الممكن استـيفاء ذلك باخـتيار خليـة أكبر ذات عشـرة أضلاع (وهى الخليـة المبينة منقطة فى الشكل الـسابق). وفى هذه الحالـة ستكون النقـاط قد زحزحت من النقطة المركزية بمقدار المتجه r_2 ولا تصبح منتمية إلى نقـاط الشبيكة كما كان ينبغى لها أن تكون.



شكل (١٤-١)
بعض الخلايا الثلاثية والرباعية والسداسية التى تكون هيكلا دوريا. ويرى ايضا خلايا خماسية وسباعية

والخلايا ذات الأضلاع السبعة ليست هى الأخرى مسموحا بها حيث تبلغ زوايا الرءوس `57 °128 وهى تتكرر 2.8 مرة فى الزاوية 2π، وإذا حاولنا رص هذه الخلايا جنبا إلى جنب لتكونت فجوات زاويةً مقدار كل منها `86 °128 (الشكل١٤-١).



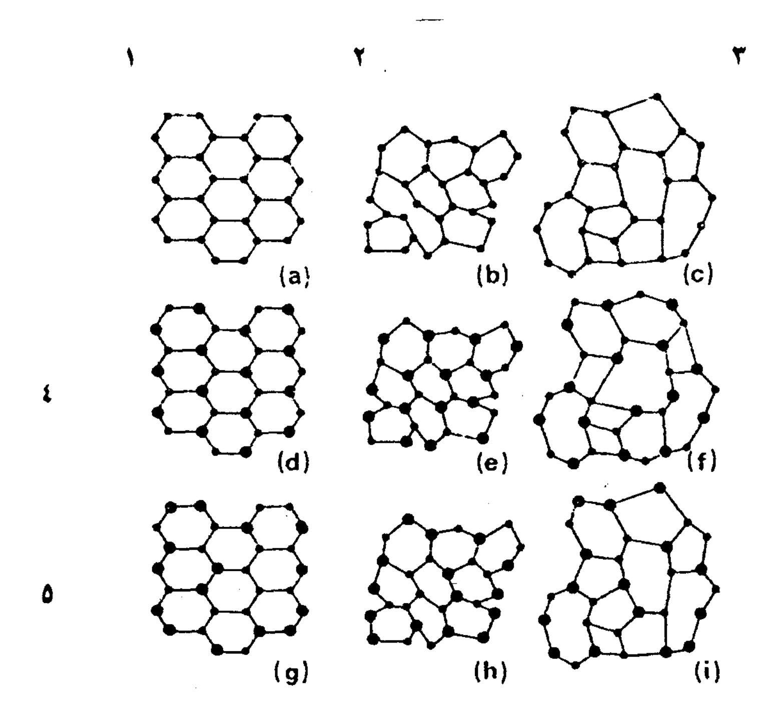
شكل (١٤-٢)
لا تعتبر الخلايا الخماسية والعشارية متوافقة مع الدورية

أما فى الحالة العامة، حيث متعدد الأضلاع (n ضلع) يحتوى على رءوس زاوية كل منها $\frac{\pi (n-2)}{n}$ ، فنجد أن الترتيب الدورى ممكن الحدوث إذا كانت الزوايا تمثل كسرا حقيقيا من 2π أو كان المقدار $\frac{2n}{n-2}$ يساوى عددا صحيحا. وفيما عدا الأشكال الخماسية والسباعية فإن هذا العدد يصير على الترتيب 2.666، . . .، 2.2 بالنسبة لمتعددات الأضلاع من الرتب الأكبر. ويظل هذا العدد أكبر من 2 على الدوام (فهو يصل إلى 2.0833 إذا كان عدد الأضلاع خمسين ضلعا).

١٤-١ المنظومات غير المرتبة:

يهتم علم البلورات - أساسا - بالمنظومات المرتبة، وإن كانت المنظومات الواقعية قد تحيد عن الترتيب فى نواحى كثيرة. فقد تكون البلورات المكتملة هندسيا (شكل ١٤-٣ a) ذات تركيب مرتب كيميائيا (الشكل ١٤-٣ d) أو تكون ذات «لا ترتيب» كيميائى (الشكل ١٤-٣ g).

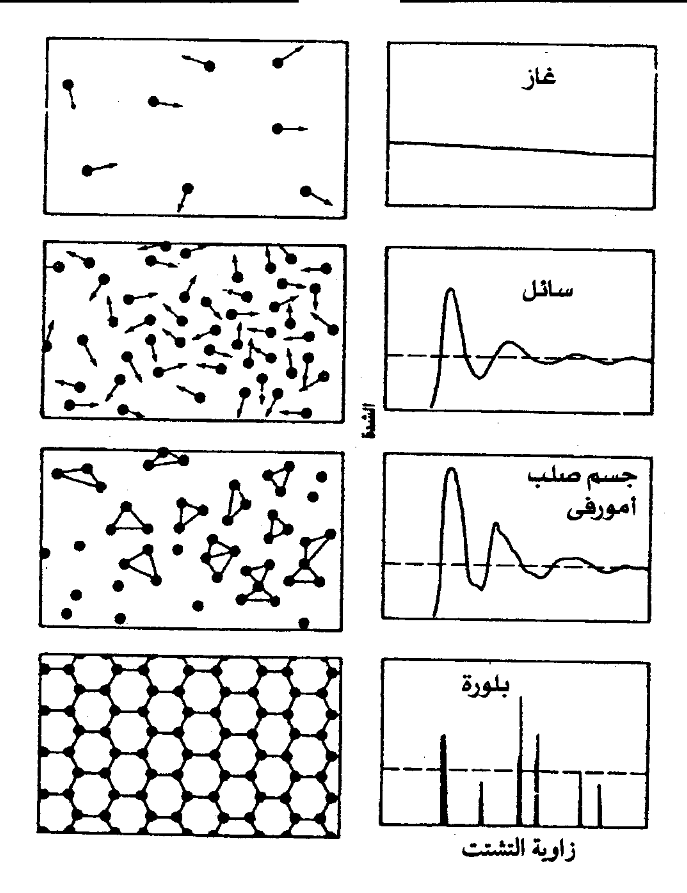
كما أن الترتيب الهندسى نفسه قد يضطرب نتيجة التذبذب فى أطوال الروابط الكيميائية (الشكل ١٤-٣b) و/ أو التذبذب فى عدد الروابط حول مواقع الشبيكة (الشكل ١٤-٣c). وقد تتعايش كل صور الاضطراب معا وينشأ عن ذلك مواد شديدة التشوه مثل بعض السوائل أو الجوامد الأمورفية (الأشكال ١٤-٣ i,h,f,e).



شكل (١٤-٣)
بعض صور اضطراب التركيب البلورى
١- بلورة كاملة. ٢- اضطراب الروابط.
٣- اضطراب توبولوجى ٤- ترتيب كيميائى.
٥- «لا ترتيب» كيميائى

ويوضح (الشكل ١٤-٤) بعض نماذج التوزيعات الذرية وأنماط الحيود المتوقعة من كل منها. ويلاحظ أن نمط الحيود من السوائل والجوامد الأمورفية شبيه بالتشتت الانتشارى المعدّل ببقايا الترتيب.

أما فى حالة الغازات فإن نمط الحيود يناظر التشتت الانتشارى المسطح تماما؛ ومن هنا يمكن القول بأنه فى حالة أى نوع من التركيب يصبح التذبذب فى الترتيب قصير المدى - بالنسبة للبنية ذات المدى البعيد واضحا فى نمط التشتت الانتشارى؛ ولذلك فهو أداة تجريبية قيمة فى حد ذاته.



شكل (١٤-٤)
رسم تخطيطى لتوزيع الذرات وانماط الحيود المناظرة

١٤-٢ النظام شبه الدورى: أو نمط مختلف من النظام:

هناك عالم يسود فـيه نوع مختلف من النظام غيـر ما ألفناه فى حالة البلورات الحقيقـية التى تنتظم فيها الذرات أو المجموعات الـذرية مكونة شبيكة ذات ثلاثة أبعاد وتحكمهـا قوانين هندسية صـارمة تؤدى إلى تقسـيم البلورات إلى مجموعـات نقطية ومجموعات فراغية وغيرها .

لقد مر بنا فى الأبواب السابقة أن التـرتيب بعيد المدى فى بلورة دورية نموذجية ولا نهائية الأبعاد، لا يطرأ عليه أى تغيير عندما تحـدث إزاحة باتجاه متجهات الانتقال

التى سبق تعريفـها. على أن صفة الدورية هذه ليست بالضـرورة من متطلبات النظام بعيـد المدى. ولكى تتضح هذه الفكرة دعنا نتناول بنية دورية ذات بعـد واحد ولتكن هذه البنية بسـيطة غاية البسـاطة حيث تتكون من نقط يفصل بين كل منهـا والأخرى مسافات متساوية . . مكونة بهذا شبيكة ذات بعد واحد.

تعرَّف كثافة الشبيكة أحادية البعد بالتعبير الرياضى التالى:

$$\rho(x) = \sum_{n} \delta(x - n\,a) \qquad (14\text{–}1)$$

حيث « a » هو بارامتر الشبـيكة، ولا تعدو مركبات «فورييـه» لهذا التركيب كونها سلسلة من القمم الحـادة التى تعرَّف برقم صحيح واحد هو h (إحداثى ميلر) طبقا لما يلى:

$$F_h = \sum_{h} \delta(Q_h - 2\pi\, h/a) \qquad (14\text{–}2)$$

حيث F معامل التركيب و Q هو الفرق بين متجهى الموجة k ، `k.

أما إذا كانـت البنية أحادية البعـد قد تكونت نتيجـة تراكب سلسلتين من النوع الموصوف بالمعادلة (14-1) ولكن البعد التكرارى لإحداهما يختلف عن البعد الخاص بالثانية فإن الكثافة تصبح:

$$\rho(x) = \sum_{n,m} \delta(x - n\,a) + \delta(x - \alpha\, m\, a) \qquad (14\text{–}3)$$

ويظل هذا التركيب متمتعا بنظام بعيد المدى وإن كان غير دورى إذا كانت «α» - وهى النسبة بين البعدين التكراريين - كسرا غير حقيقى.

أى أنه لا يمكن أن يحدث تطابق فى الحيـز بين مركبتين دوريتـين للبنية كلها. ويمكننا فك كل من المركبتين الدوريتين على هيـئة سلسلة «فورييه» على نمط المعادلة (14-2) . ثم تضاف السلسلتان معا لكى نحصل على مجموعة من مركبات «فورييه» التى تمثل التركيب غير الدورى (14-3) كما يلى:

$$F_{h,h`} = \sum_{h,h`} \delta \left\{ Q_{hh`} - \frac{2\pi}{a}\left(h + h`/\alpha\right)\right\} \qquad (14-4)$$

وهنا تعرَّف F برقمين صـحيحين مسـتقلين هما h ، h` على الرغم من أنها ظلت دالة حادة مثلما هو الحال فى البنية الدورية. أى أن الفراغ المقلوب بالنسبة للكثافة $\rho(x)$ (المعادلة (14-3)) قد يظل فكرة مثيرة للاهتـمام، ولكن الكثافة فى هذا الفراغ المقلوب، أكبـر من تلك التى لبنية دورية مـعتادة، بل وقـد تكون كبيـرة جدا؛ لأن مضاعفات الكسر غير الحقيقى α سوف تغطى الوحدة الأساسية بشكل مكثف.

يمكننا - علـى أية حال- بنـاء أية بنيـة غيـر دورية وذات ترتيب بعـيـد المدى باستخدام أى أسلـوب غير عشوائى يتيح لنا فى النهـاية إنشاء نسق ذرى. ومن أمثلة ذلك سلسلة «فيبوناتشى» ذات البعد الواحد. هناك العديد من الطرق المتبعة للحصول على هذه السلسلة ذات الفترات المتعاقبة. ومن هذه الطرق ما يبدأ بتتابع محدد مكون من مقطعين أحدهما قصير«S» والآخر طويل «L» ويتم الاستطراد بمبدأ التكراريـة $S \rightarrow L$ و $L \rightarrow LS$ حتى تتكون أوتار متعاقبة ذات أطوال آخذة فى الزيادة، ومثال ذلك ما يلى:

L

LS

LSL

LSLLS

LSLLSLSL

LSLLSLSLLSLLS

إلخ ....

فإذا كانت النسـبة $\tau = \frac{L}{S}$ رقما غيـر جذرى (كسر غـير حقيقى) فـإن التتابع لا يكون ذا مـسافة تـكرارية، وعندئذ ينتـمى تتابع «فـيبوناتشى» القانـونى للكمـيـة

$\tau = 2\cos 36°$ أو ما يـساوى 1.618034 وهو الذى يعـرف بالمتـوسـط الذهـبى Golden Mean ويلعب دورا مهما فى مجال تماثل المجسمات ذات العشرين وجها؛ فالنسـبة بين المسافـة من المركز إلى رأس خمـاسى الأضلاع والمسافـة من المركز إلى منتصف الحافة تساوى $\tau/2$.

ويعتبر نمط الحيود الخاص ببنيـة «فيبوناتشى» ذا أهمية بين باقى الأنماط نظرا لأنه يتكون من مـجموعـة من القمم المعـروفة بقمـم «براج» التى تتكدس لتمـلأ الفراغ المقلوب. فإذا اعتبرنا المواقع الذرية خاضعة للتعبير التالى:

$$X_n = n + \frac{1}{\tau} E\left[{}^{(n+1)}\!/_{\tau}\right] \qquad (14-5)$$

وهو يناظر سلسلة «فـيـوناتشى» إذا اعتـبرنا أن طول المقطع يـساوى(1 و τ).
فالحد الأول بمفرده يساوى واحد (1)، أما الحد الثانى فيكون متزايدا بمقدار $\frac{1}{\tau}$ فى كل مرة تزداد فيها n بمقدار τ وعلى هذا يمكن تقسيم X_n إلى مجموع دالتين تصنعان مسافة دورية، وإن كانت تلك الدورات غـير متناسبة incommensurate بشكل يشبه إلى حد ما مـا تمثله (المعادلة 3-14). ولو أننا احتفظنا بالحـد الأول فقط لأصبح نمط الحيود مكونا من قمم «براج» يفصل بين بعضـها البعض فى الفراغ المقلوب مسافات دورية، ومقدار الدورة الأسـاسية هو Q_1. وحيث إن الحد الثانى غـير متناسب فإنه يقود من ثم إلى قمم «براج» ذات الدورة Q_2 غير المتناسبة فى الفراغ المقلوب.

أى أن النمط بأسره سيـتكون من إتحاد مجموعتين من الـقمم، بالإضافة إلى ائتلاف خطى مكون من Q_1، Q_2 . وحيث إن كلتيهما غيـر متناسبة؛ لذا فإن القمم ستتكدس فى الفراغ المقلوب.

١٤-٣ الترتيب الاتجاهى فى أشباه البلورات

هناك شروط أساسية لتكون شبه بلورة ومن أهمها:

١- أن يكون هناك ترتيب انتقـالى شبه دورى، وتكون دالة الكثافـة شبه دورية حتى يمكن وصفها على هيئة مجموع محدود لدوال دورية ذات فترات غير متناسبة.

٢- أن يكون هناك حد أدنى للمسافة الفاصلة بين الذرات وهذا الشرط هو الذى يميز شبه البلورة عن أية مجموعة من المواقع التى تنشأ نتيجة تراكب شبيكتين دوريتين والنسبة بين دوريتهما كسر غير حقيقى.

٣- أن يوجد ترتيب اتجاهى بحيث تكون لزوايا الروابط التى بين الذرات المتجاورة علاقات ذات مدى بعيد وأن تكون ذات اتجاه موحد فى المتوسط.

وقد ابتكرت تقنية يطلق عليها طريقة الشبكات المتعددة أو الطريقة الثنائية العامة تؤدى إلى الحصول على بنية «شبه بلورية» ذات تماثل اتجاهى اختيارى. ويمثل (الشكل ١٤- ٥أ) مثالا لشبكة بسيطة جدا على هيئة مجموعة من الخطوط المستقيمة المتوازية. أما (الشكل ١٤- ٥ب) فيوضح شبكة ذات بعدين، تضم مجموعتين من الخطوط المستقيمة المتوازية والمتقاطعة.

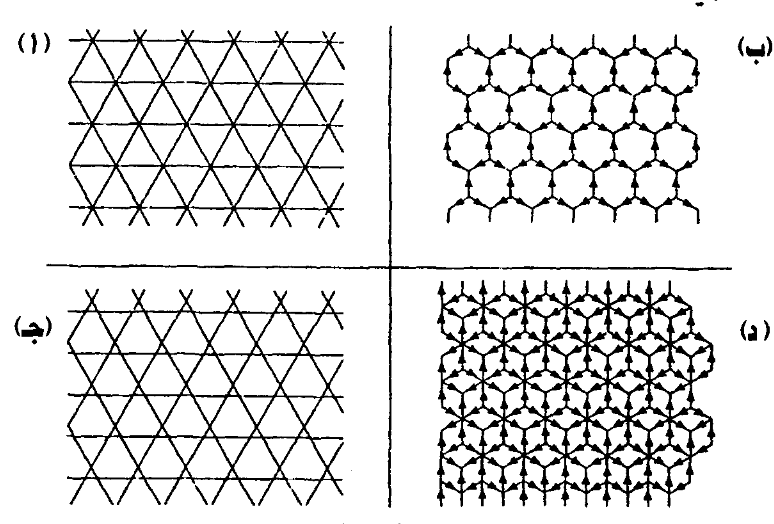
(ب) (أ)

شكل (١٤- ٥)
(أ) شبكة من الخطوط المتوازية التى تفصلها مسافات متساوية.
(ب) شبكتان متقاطعتان والمحاور النجمية (e_2،e_1)

أما فى الحالة ذات الأبعاد الثلاثة فإن الشبكة N تحتوى على عدد (N) من الشبكات الفرعية بحيث تتقاطع أية ثلاثة أسطح فى الشبكة (i)، (j)، (k)($i \neq j \neq k$) فى نقطة واحدة فحسب، ويواكب هذه الشبكة N نجمة مكونة من المتجهات e_i. وكما هو واضح من (الشكل ١٤-٥ب) فهناك المتجهان e_1، e_2 للشبكة الثنائية. وتقوم هذه النجمة بتحديد التماثل الدورانى للشبيكة أو الفراغ المغطى ببلاطات كونتها

الشبكة N. أما الشبكة الثلاثية - مثلا - والموضحة فى (الشكل ١٤-٦أ) ذات المتجهات النجمية الثلاثة والتى يصنع كل منها مع الآخر زاوية مقدارها $\frac{2\pi}{3}$ ، فإنها تؤدى إلى تكون بلاطات (وحدات) ذات محاور ثلاثية الطية، وقد توصف الشبكة الثلاثية بأنها «الفريدة» لأن الخطوط المنتمية إلى الشبكات الثلاث المختلفة تمر بنقطة واحدة. أما إذا لم تمر الخطوط الثلاثة للشبكة N خلال نقطة واحدة فإنها تسمى عندئذ اعتيادية.

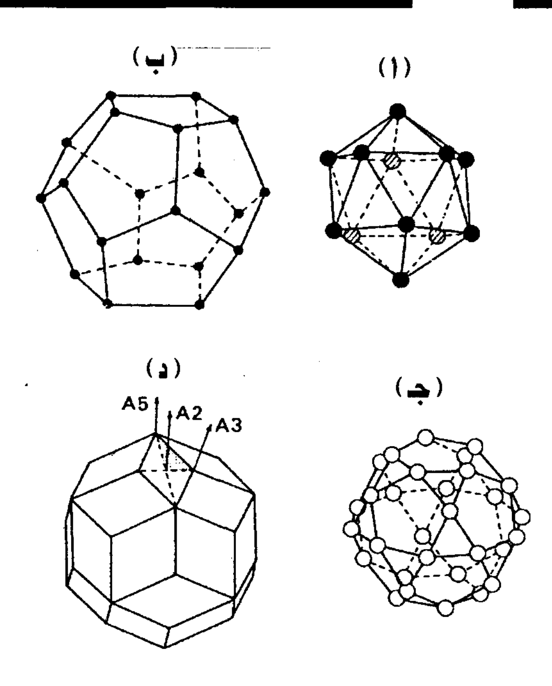
ويوضح (الشكل ١٤-٦جـ) شبكة ثلاثية مكونة من شبكات متوازية ولها تماثل اتجاهى ثلاثى الطية. وقد تحتوى الشبكة (N) الاعتيادية على خلايا صغيرة جدا بحيث لا يمكن لرءوس الخلية أن تحقق شرط الحد الأدنى من المسافة بين الذرات (راجع الشكل السابق). وللتغلب على هذه الصعوبة يمكننا اللجوء إلى استبدال الشبكة (N) بشبيكتها المزدوجة. وتتلخص عملية التحويل المزدوج فى اقتران كل منطقة مفتوحة أو خلية من خلايا الشبكة N بنقطة فى الفضاء المزدوج. وتتكون الخلايا متعددة الأضلاع فى حالة الشبكة N ذات البعدين، أما قرينها الثنائى فيكون نقطة واقعة عند مركز كتلة الخلية. ويوضح الشكلان (١٤-٦ب) ، (١٤-٦د) ثنائيات الشبكات الثلاثية.



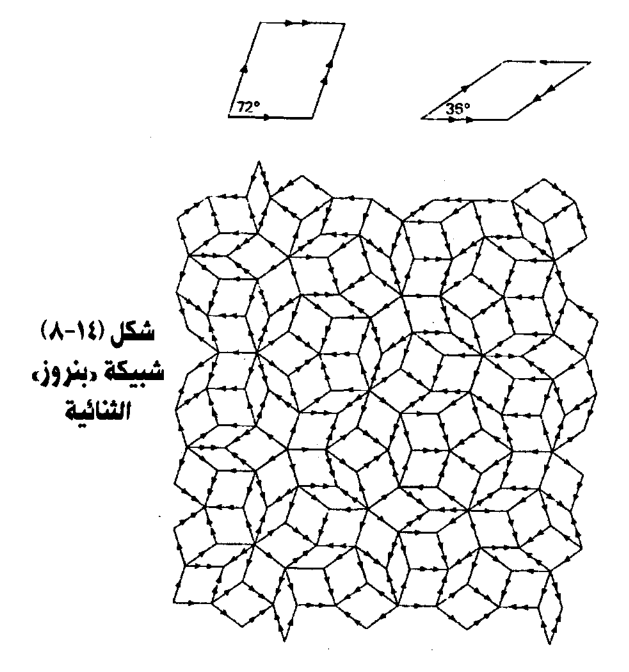
شكل (١٤-٦)
(أ) شبكة فريدة (ب) ،(د) نقاط الشبكة المصاحبة لكل من (أ)،(جـ)
(جـ) شبكة اعتيادية

نتـقل الآن إلى حـالة ذات ثلاثة أبعاد، حيث تحتوى الشـبكة (N) ثلاثيـة الأبعـاد على عـديدات الأوجـه التى تـحدد قـريناتها الثنائيـة عند توصـيل مـراكـز الكـتلة للأوجه. ويمثل (الشكل ١٤-٧) مثـلا، شبكات متـعددة الأوجه يمـثل كل منها قـرينا ثنائيا للآخر.

أى أن الطريقـة العامـة للشـبكات المتـعددة الثنائيـة، تصلح لتكوين شـبـيكة شبـه بـلـورية ولا بـد أن تـكـون الشبـكات شبه دوريـة، وقد وجد أن هناك عددا محدودا فحـسب (ثمانيـة) من أشكال الخـلايا التى تحـقق مميـزات جيـدة فى الشبـيكة المزدوجة (الثنائية)، حيث يـطلق عليها فى هذه الحالة شبيكة «بنروز» (الشكل ١٤-٨) التى تحـتوى على مـعـينين ذوى حـواف متـساوية بحـيث تكون زوايا الأول هى 36°، 144° (وهو المعـين النحـيف) أما الآخـر فزواياه هى 72°، 108° (وهو المعين البدين).



شكل (١٤-٧)
عدد من عديدات الأوجه المنتظمة ذات التماثل خماسى الأوجه (أ) خماسى الأوجه . (ب) مجسم ذو اثنى عشر وجها ويعتبر (أ)،(ب) من جانب و(د)،(جـ) من جانب آخر ثنائى أحدهما للآخر.



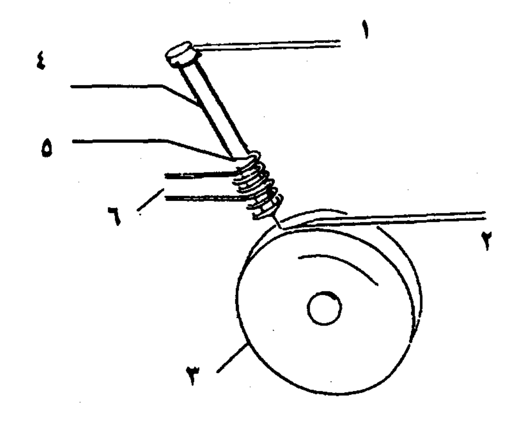
شكل (١٤-٨)
شبيكة «بنروز» الثنائية

١٤-٤ أشباه البلورات الحقيقية: تحضير ها وتوصيفها

طرق التحضير:

١- طريقة لف المصهور

يمكننا الحصول على الكثير من أشباه البلورات عن طريق تقنية التجميد السريع للمصهور، وتتشابه هذه التقنية مع أسلوب الحصول على أنواع الزجاج الفلزى؛ حيث تصل معدلات التبريد من 10^5 إلى 10^9 درجة فى الثانية، بحيث لا يسمح بتكون بذور الأطوار المتزنة عند درجات الحرارة المرتفعة. ويمكن فى هذه الحالة صب السبائك المنصهرة على عجلة دوارة (الشكل ١٤-٩)؛ حيث تتساقط القطرات السائلة على العجلة فتتصلد بمعدل يصل إلى نحو 10^6 درجة فى الثانية، وتتكون العينة على هيئة شريط لا يتجاوز سمكه عدة ميكرونات ويصل عرضه إلى عدة مليمترات. ويمكن عن طريق التحكم فى سرعة دوران العجلة الحصول على معدلات تصلد عالية. وغالبا ما تحتوى الشرائط الناتجة على حبيبات منفردة من أشباه البلورات التى قد يصل حجمها إلى ميكرون واحد، وهو ما يمكن التأكد منه بواسطة حيود الإلكترونات.

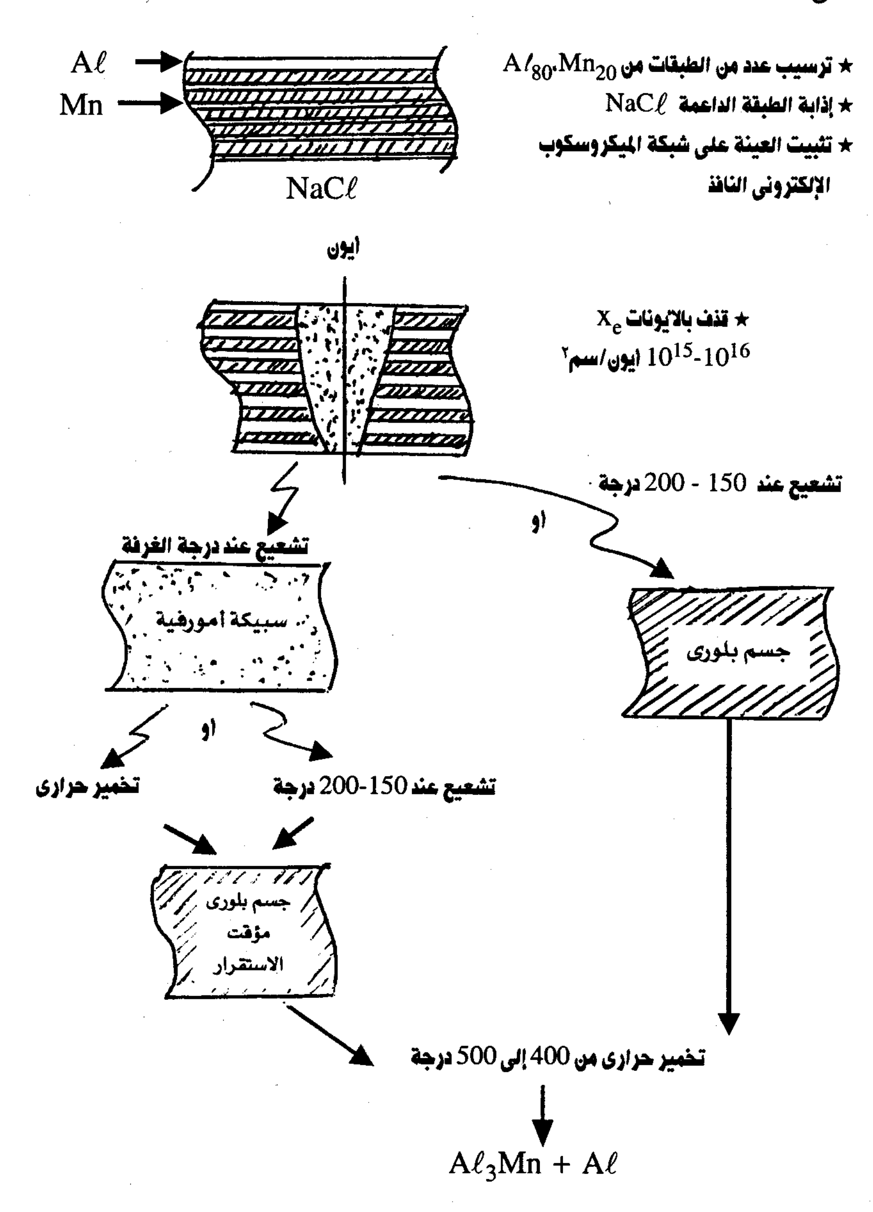


شكل (١٤-٩)
رسم تخطيطى لجهاز لف المصهور
للحصول على شرائط من اشباه البلورات
١- ضغط. ٢- شريط.
٣- عجلة باردة ٤- أنبوبة من الكوارتز.
٥- سبيكة منصهرة ٦- ملف تسخين.

وقد أمكن الحصول على أشباه بلورات من مادة $Al_{80}\,Mn_{20}$، وهى مختلطة مع أطوار بلورية أخرى. وثبت أن إضافة مقادير ضئيلة من السليكون (نحو 5 بالمائة) من شأنها المساعدة فى تكوين أشباه بلورات وتؤدى فى الغالب إلى ظهور طور فريد.

٢- طرق متعددة لإنتاج أشباه البلورات مؤقتة الاستقرار

تعتمد هذه الطرق على إحداث درجـة من عدم الترتيب على المستوى الذرى وذلك من خلال تفاعلات الحالة الصلبة.



شكل (١٤-١٠)

تخطيط لعملية تحضير شبه بلورة من Aℓ Mn

ومن الطرق التقليـدية ما يقوم على تقنية الترسـيب متعدد الطبـقات حيث يتم ترسيب طبـقات متـعاقبة من الألومـنيوم والمنجنيز فـوق سطح داعم، ويصل سمك المجموعة إلى نحو 1000 Å . وعندما تكتمل الطبقات المتعددة ذات التركيب الصحيح فإن العـينة تقذف بأيـونات الغازات الخامـلة ذات الطاقات العـالية (مثل أيـونات غاز الزينون X_e^{2+}) وقد تتكون حـالة أمورفية أو شـبه بلورية أو بلورية اعتمـادا على طاقة الأيونات ودرجـة حرارة الـعينة. ويتـوافـر عدم الـترتيب بفـضل الطاقـة الحـركيـة للأيونات، كـمـا أنه يزداد بارتفـاع درجـة الحرارة. ويـرى (بالشكل ١٤-١٠) شكلا تخطيطيا لهذه العملية.

وقد نجحت هذه التـقنية فى تحضير أطوار شـبه بلورية لمنظومة AℓMn مما أتاح دراسة مختلف التحولات الطورية بين الحالات شبه البلورية والأمورفية والبلورية.

وهناك تقنية تعـرف بالسبك الميكانيكى أو الطحن بواسطة الكرات ومن شـأنها الحصول على الحالات الأمـورفية والبلورية، حيث يتم أولا الحصول عـلى مساحيق العناصر المختلفة وسـبكها معا بواسطة طاقة حركة كرات تهـتز بشدة داخل وعاء من الصلب.

٣- أسلوب الصب التقليدى

يفـترض فى هذا الأسلوب أن تكون الحـالة البلورية مـستـقرة ولو فى مـدى محدود من درجات الحرارة والتركيب على الأقل. ويتميز هذا الأسلوب بكونه يتيح إنتاج حبيـبات منفردة ذات حجم كبير نسـبيا بحيث يصبح من الممكن تعيين تركـيبها بواسطة حيـود الأشعة السينية أو النـيوترونات وتعتبر الـسبيكة $A\ell_6 Li_3 Cu$ من أوائل الأطوار المستقرة ذات العشرين وجها، ثم تلا ذلك تحضير أشباه البلورات من مادتى Ga Mg Zn و AℓPa Mn وكلها أطوار ذات عشرين وجها.

١٤-٥ توصيف عينات أشباه البلورات

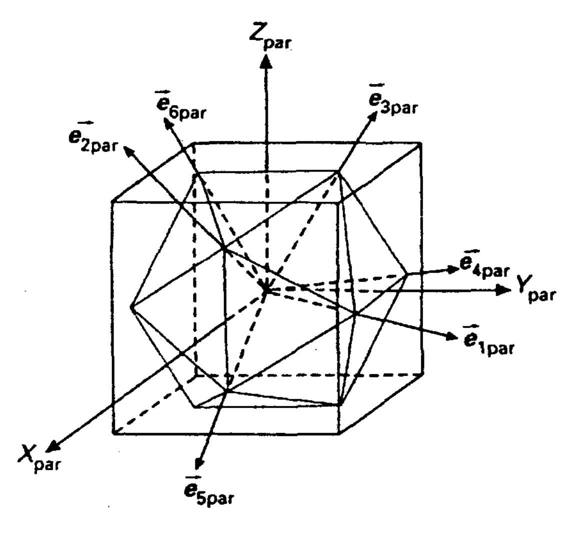
يعتبر حيود الأشعة السينيـة من البلورات الأحادية هو السبيل الوحيد لتوصيف عـينة من أشبـاه البلورات بشكل صـحيح. ومن جـانب آخر فـقد وجـد أن حيـود

الإلكترونات والميكروسكوب الإلكترونى ذو قوة التفريق العالية هما من أهم الفحوص للتمييز بين حالات أشباه البلورات وحالة البلورات الدقيقة دون حدوث أى لبس. ويأتى بعد ذلك دور التقنيات الأخرى مثل حيود النيوترونات.

ويبدو أن أكثر نظم أشباه البلورات الواعدة فى الوقت الحالى هو نظام A/Pd Mn لأشباه البلورات ذات العشرين وجها.

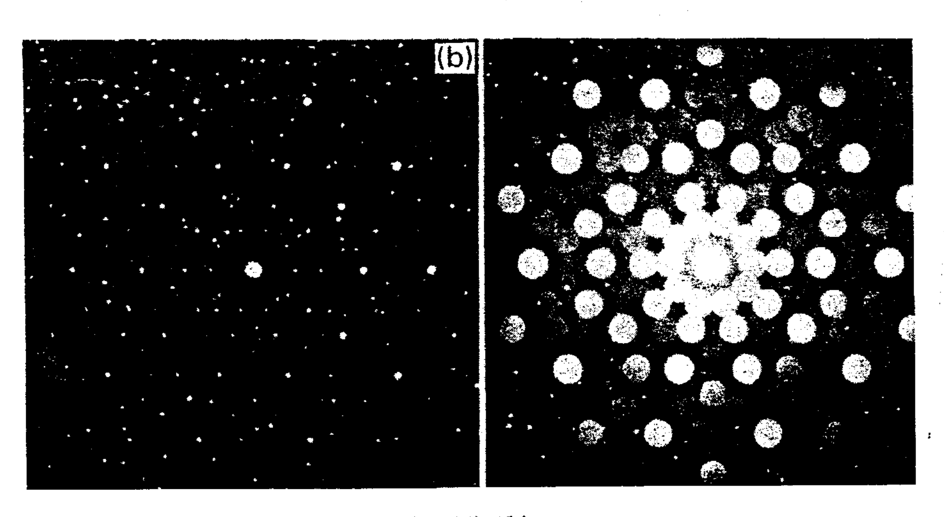
١٤-٥-١ حيود الإلكترونات بواسطة البلورات ذات العشرين وجها

انبهر المجتمع العلمى بشدة عند ظهور أنماط الحيود الخاصة بأشباه البلورات ذات العشرين وجها؛ فمثل هذه البلورات تتمتع بستة محاور خماسية الطية وعشرة محاور ثلاثية الطية وخمسة عشر محورا ثنائى الطية. وتتعامد ثلاثة محاور ثنائية الطية مع بعضها البعض مما يرشحها للعب دور القاعدة Basis (الأساس). (والشكل ١٤-١١) يوضح مجسما ذا عشرين وجها داخل مكعب. ولا تسمح لنا أنماط حيود الإلكترونات، بالتمييز بين المجموعتين النقطتين 235 (y)، $(y)m\bar{3}5$ وذلك لكونهما تحتويان على نفس عناصر التماثل.

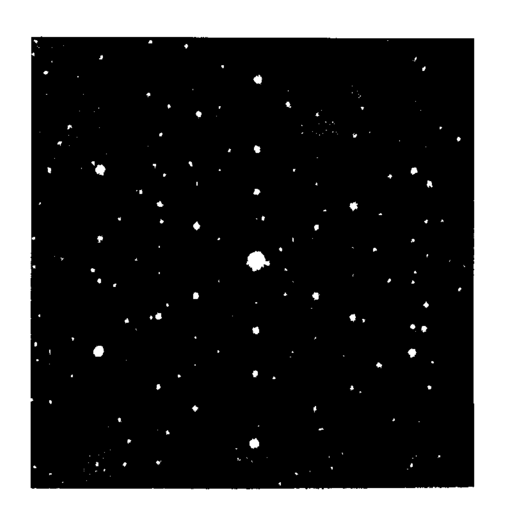


شكل (١٤-١١)
مجسم ذو عشرين وجها داخل مكعب

كما يوضح الشكلان (١٤-١٢)، (١٤-١٣) أنماطا مختلفة لحيود الإلكترونات من على مادة Al Cu Fe شبه البلورية ذات العشرين وجها.



شكل (١٤-١٢)
الحيود الإلكترونى من مادة A ℓMn Si فى الطور ذى العشرين وجها



شكل (١٤-١٣)
حيود الإلكترونات من مادة A ℓCa Fe فى الطور ذى العشرين وجها

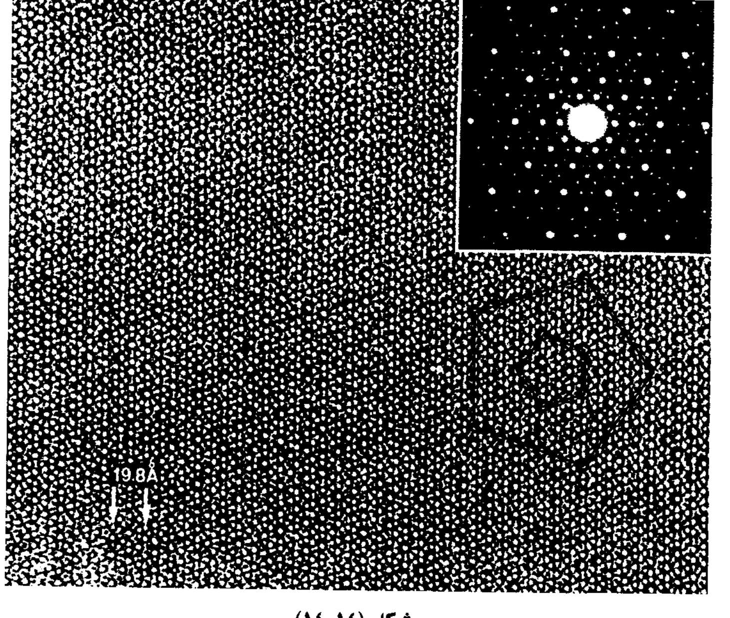
ويلاحظ من الصور أنه لا يوجد توزيع دورى للبقع مما يعد دليلا مباشرا على وجود تماثل خماسى الوجه. وللتأكد من أن التماثل خاص بخماسى الأوجه تماما فإن بقع «براج» لا بد وأن تكون واضحة تماما وأن تصطف فى صفوف. وقد لوحظ أن البيانات المنشورة كلها قد أظهرت بعض الحيود عن النمط النموذجى وذلك قبل اكتشاف شبه البلورة Al Cu Fe المكتملة. وقد عزى هذا أحيانا إلى وجود طور بلورى ذى خلية أحادية كبيرة.

١٤-٥-٢ الميكروسكوب الإلكترونى ذو قوة التفريق العالية

يصل مدى دقة التفريق فى مثل هذه الميكروسكوبات الحديثة إلى المستوى الذرى (أو من 2 إلى 3 أنجشتروم)؛ ولذا فإنه من الممكن محاولة «رؤية» ذرات أشباه البلورات. ولنحاول أن نتذكر المبادئ الأساسية لتكون الصور فى هذا الميكروسكوب الذى ينتج صورة هى بمثابة تحويل «فورييه» لمقادير السعات فى نمط الحيود. وتنتمى النقط المضيئة والمعتمة إلى العينة فى الفراغ المباشر. ويمكن تلخيص الصورة بشكل تقريبى للغاية على النحو التالى:

العينة ← (تحويل فورييه) ← سعة فورييه ← (تحويل فورييه) ← صورة نهائية

ويشير تعبير سعة «فورييه» إلى معامل التركيب Structure Factor أى إلى طور ومقياس بقعة «براج».



شكل (١٤-١٤)

صورة لحيود الإلكترونات من مادة A*ℓ*Cu Fe تناظر محورا خماسى الطية

ويوضح (الشكل ١٤-١٤) محورا خماسيا لطور خماسى الأوجه فى مادة A*ℓ*Cu Fe حيث يتضح عدم القدرة على تحديد أى نوع من دورية التركيب. هناك فى الشكل نقط بيضاء مصفوفة جيدا ويمكن اعتبارها صفوفا من الذرات. وهناك أيضا مستويات للشبيكة، ويلاحظ أن تتابع مستويات الشبيكة غير دورى، كما أن متوسط المسافات بينهما مرتبط بالمتوسط

الخواص الإلكترونية لأشباه البلورات

لقد ثبت مؤخرا أن لبعض أشباه البلورات المستقرة مثل نظام Al Cu Pa و Aℓ Fe Cu خواص متميزة. ويمكن تلخيص نتائج الدراسات فيما يلى:

١- تم قياس المقاومة الكهربية النوعية (ρ) عند 4.2K ووجد أنها أكبر برتبتين عن تلك التى للفلزات الأمورفية وأكبر بما يزيد على أربع رتب عن الفلزات البلورية.

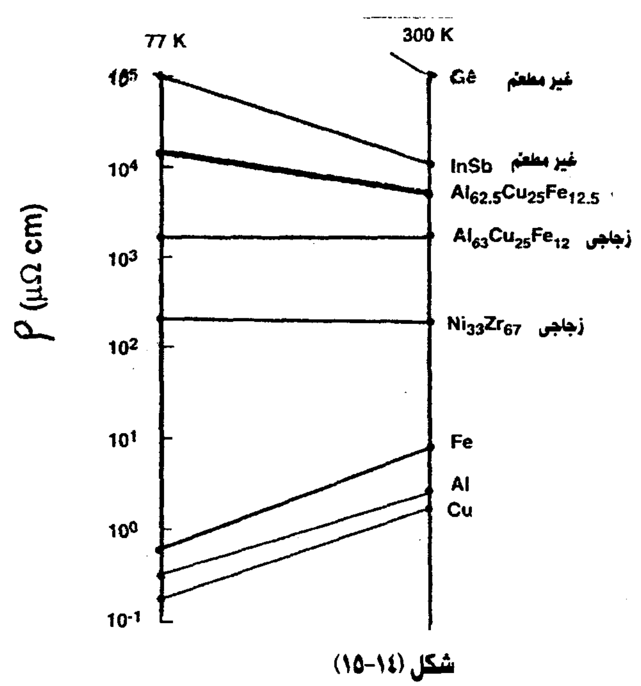
٢- وجد أن هناك اعتمادا قويا من المقاومة النوعية على درجة الحرارة كما أوضحت ذلك النسبة $\frac{\rho(4.2k)}{\rho(290k)} \approx 10$ ، حيث إن نفس النسبة تساوى حوالى2 فى حالة الفلزات الأمورفية ونحو 0.1 فى حالة الفلزات البلورية.

٣- وجد أن متوسط المسار الحر للإلكترونات أقصر بكثير من الطول الموجى «لفيرمى» ويصل إلى نحو 30 A -20.

٤- وجد أن الموصلية الضوئية ليست من نوع «درود» Drude.

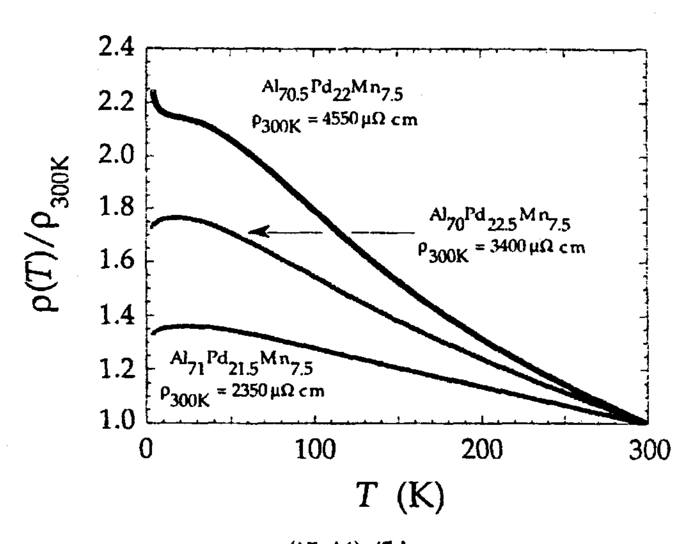
٥- وجد أن خرق التماثل نتيجة وجود عيوب تركيبية أو نتيجة الحيود عن الحالة المثلى يؤدى إلى سلوك يعاكس ما يحدث فى حالة المواد البلورية، حيث اكتشف أن ذلك الخرق يؤدى إلى خفض المقاومة النوعية بشكل واضح (انظر الأشكال (١٤-١٥) و (١٤-١٦).

وقد وجدت أدلة لا بأس بها على أن الحالة شبه الدورية فى AℓPd Re هى السبب فى تحول المادة إلى عازلة تماما عند الصفر المطلق، كما أن كثافة الإلكترونات عند مستوى «فيرمى» هى نفس الكثافة فى حالة أشباه الفلزات (أى نحو $10^{20}\ cm^{-3}$) وتشير القيم الكبيرة للمقاومة وخصوصا عند درجات الحرارة المنخفضة إلى أن أية إضافات مهما كانت ضئيلة (أقل من واحد بالمائة بالحجم) من مادة جيدة التوصيل نسبيا (مقاومتها تتراوح من 10 إلى 100μΩ.cm)، قد تؤدى إلى تقصير الدائرة shortcircuit بالنسبة للانتقال الذاتى للإلكترونات، وهذا ما يجعل تحضير العينات وقياسات المقاومة حساسة وصعبة للغاية.



شكل (١٤-١٥)

تغير المقاومة النوعية مع درجات الحرارة لأجسام أمورفية وبلورات واشباه بلورات



شكل (١٤-١٦)

تغير المقاومة النوعية مع درجة الحرارة لنظام A/Pd Mn.

يلاحظ تأثير التركيب

وقد أكدت دراسة سلوك الحرارة النوعية، انخفاض كثافة الحالات عند مستوى «فيرمى». كما يشير معامل «هول» R_H إلى سلوك نموذجى لأشباه البلورات الكاملة وهو سلوك حساس لكل أسباب العيوب التركيبية.

كما تركزت القياسات المغناطيسية فى أشباه البلورات التى تعتبر نموذجا لعدم الكمال مثل عائلة $A\ell Mn$ التى يعتبر أفرادها من المواد البارامغناطيسية التقليدية، وتمت مقارنتها مع مجموعة $A\ell Fe\,Cu$.

أما شبه البلورة الحقيقية $A\ell_{62.5}\,Cu_{25}\,F_{12.5}$ فقد وجد أنها دايامغناطيسية فى المدى من 4K إلى 300K وكانت قيمة السماحية $\chi=-4\times10^{-7}$ emu/g كما رصدت الخاصية الديامغناطيسية فى أشباه البلورات $A\ell Pd\,Mn$ التى لها تركيب أمثل، أما العينات المعيبة فقد كانت بارا مغناطيسية.

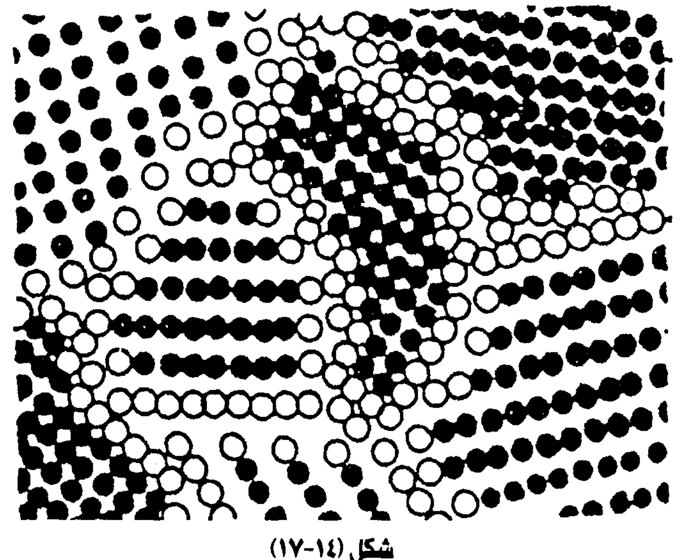
كما وجد أيضا أن بعض أنواع الطلاء المحتوية على كميات معقولة من الأطوار شبه البلورية يمكن أن تستخدم كتقوية للأسطح الفلزية اللينة؛ حيث يتمتع مثل ذلك الطلاء بصلادة عالية. أما معامل الاحتكاك فهو أقل من نصف معامل الاحتكاك لدى السبائك المحتوية على الألومنيوم. وهذه المواد لا تلتصق بالمواد العضوية كما أنها رديئة التوصيل الحرارى وتمتاز بالثبات الحرارى.

١٤-٧ البلورات النانومترية

لقد بدأت فى السنوات الأخيرة، ومنذ عام ١٩٨٥ سلسلة من البحوث التى تهدف إلى دراسة خواص المواد التى يقع قطر حبيباتها فى مدى النانومتر (1 نانومتر = 10^{-9} متر). والدافع الرئيسى من وراء تلك الدراسات هو ما لهذه المواد من خواص ميكانيكية ومغناطيسية وإلكترونية تميزها عن باقى المواد البلورية الأخرى. وقد وجد أن المستويات المرتفعة من صلابة المواد وقوتها ترتبط بمدى صغر حجم حبيبات تلك المواد؛ حيث تم التوصل إلى صلابة تقدر بنحو 4000 MPa فى عينات من الصلب المسحوب، ووصل حجم حبيباتها إلى نحو 10 nm أو 0.01μm.

وقد نصادف تركـيبا ذا أبعاد نانومترية، على هيـئة جسيمات دقـيقة أو أسلاك رفيعة أو أغشية رقيقة. ويحتوى كل جسيم أو حُبيبة على ما يتراوح بين 10 إلى 1000 ذرة.

وجدير بالذكر أن تقنية أشباه الموصلات قد استفادت من هذه التركيبات حيث أنتجت تكوينات تسمى بركا إلكترونية وذلك فى صور متعددة منها: الترانزستور ذو الإلكترون الواحد، والنقط الكمية Quantum Dots، وجزر كولوم وغيرها.



شكل (١٤-١٧)

تصور «جلايتر» للتركيب الذرى فى مادة ذات تركيب بلورى نانومترى.
الدوائر البيضاء لذرات فى مناطق حدود الحُبيبة

ويبين (الـشكل ١٤-١٧) رسما تخطيـطيا للتركـيب الذرى لمادة ذات بلورات نانومـترية. يلاحظ أن الذرات التى بالوسـط (وتمثلها دوائر سـوداء) تنتظم فى شبـكة بلورية دورية. ويعـود الفـضل فى وضع هذا التـصـور إلى «جـلايتر» الـذى اقتـرح استخدام جهد «مورس» الذى استخدم مع الذهب.

ويلاحظ أيضا أن المسـافات بين الذرات قد بدأت تختلف عند الاقـتراب من حدود الحُبيبة. أى أننا بصدد مواد ذات بلورات نانومـترية يمكن اعتبارها فئة جديدة من المواد غير المرتبة والتى تنشأ حينما تتواجد نسبة من الذرات فى مواقع غير مرتبة.

وتتميز منطقة حدود الحُبيبة بكثافة منخفضة للذرات وهذا هو أهم ما يميز المواد ذات البلورات النانومترية التى تتراوح كثافتها بين 72% إلى 90% من كثافة البلورات التقليدية. وحين يكون عنصر البالاديوم Pd فى صورة بلورات نانومترية فإن كثافته تتراوح بين 83% إلى 96% من كثافة البلورات العادية. أما فى حالة النحاس، فتتراوح الكثافة بين 72% و 97%. أما معامل«يونج» لمثل هذه المواد فإنه ينخفض بانخفاض الكثافة حيث تتراوح القيم النظرية لمعامل يونج بين 120 GPa و130 GPa فى حالة بلورات عادية من النحاس والبالاديوم على الترتيب، أما إذا كان العنصران فى صورة بلورات نانومترية فإن تلك القيم تتراوح بين 21 GPa و 66 GPa.

ومن أهم العوامل التى يعزى إليها الخواص الفيزيائية غير العادية لهذه البلورات ما يأتى:

١- أن النسبة بين عدد البلورات التى على السطح وعدد الذرات بالداخل قد تقترب من الواحد الصحيح.

٢- أن النسبة بين الطاقة السطحية إلى الطاقة الكلية قد تصل إلى الواحد الصحيح.

٣- تنحصر إلكترونات التكافؤ أو التوصيل فى حيز أو حجم صغير بحيث يصبح الطول الموجى الكمى للحالة الإلكترونية الدنيا قصيرا. ويكون الحد الأدنى للطول الموجى - بالتالى - أقصر عما هو فى حالة الجسم الصلب التقليدى.

٤- يكون للتجمعات النانومترية للفلزات صلابة وشدة إذعان عاليتين لأن توليد وتحريك الانخلاعات يكون صعبا فى حالة المناطق المحددة.

١٤-٧-١ تحضير المواد ذات البلورات النانومترية

هناك أسلوبان أساسيان لتحضير هذه المواد وهما:

١- تبخير الفلز من مصهوره ثم جعله يتكثف على سطح بارد على هيئة مسحوق؛ ثم يضغط هذا المسحوق ذو الأبعاد النانومترية بشدة حتى يكتسب الكثافة المطلوبة.

٢- طحن المادة بشدة حتى تتـعرض المساحيق لتشـويه ميكانيكى عنيف وذلك داخل طاحونة ذات كرات من الصلب،تقوم بالطحن مرات عديدة حتى يصل عدد العيوب التركيبية إلى حد التشبع مما يؤدى إلى إعادة التبلور.

وهناك العـديد من التقنيـات التى تؤدى إلى تكون بنية نانومـترية ومنهـا تكون أغشية ايبتاكسية بواسطة حزم معجلة من الجزيئات،ومنها التجميد السريع للمصهور، والرش الارتجاعى والترسيب الكهروكيميائى، والتآكل الشرارى وغيرها.



أسئلة على الفصل الرابع عشر

١- ضع تعريفا لما يلى:

أ- سلسلة «فيبوناتشى»

ب- المتوسط الذهبى.

٢- أذكر أهم شروط تكون مادة شبه بلورية.

٣- تكلم بإختصار عن طرق تحضير أشباه البلورات.

٤- كيف يتم توصيف أشباه البلورات؟

❁ ❁ ❁ ❁ ❁

البلورات السائلة وتطبيقاتها

الفصل الخامس عشر

مقدمة:

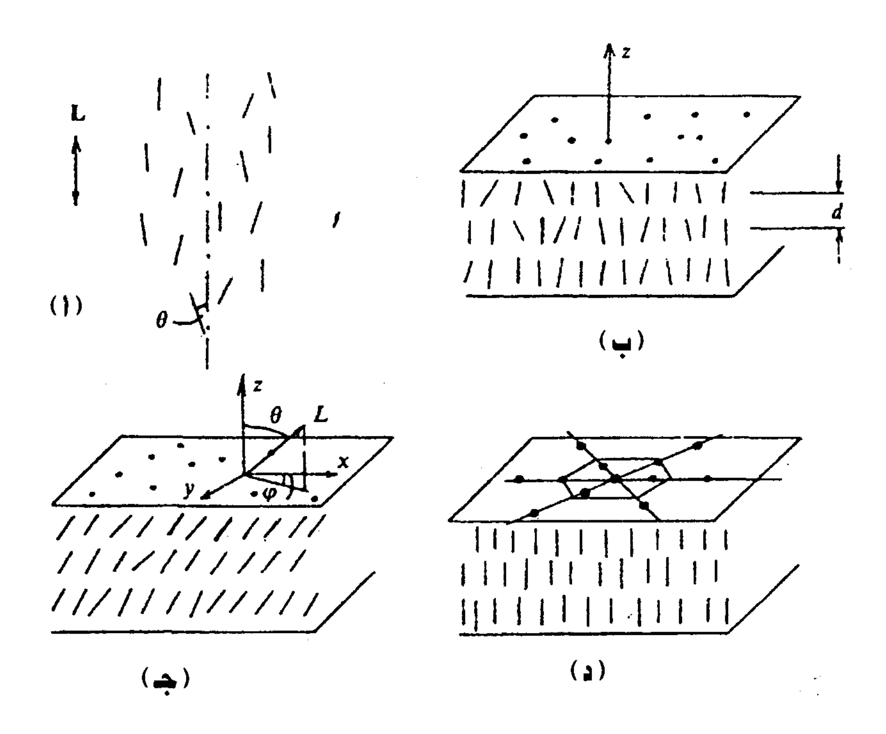
تعتبر البلورات السائلة نوعا من الموائع المحتوية على نظام معين تترتب فيه الجزيئات، وهذا الترتيب هو الذى يجعل المادة لاأيزوتروبية -أى لا تكون خواصها الفيزيائية موحدة فى جميع الاتجاهات. وقد وجد -بالفعل- أن أساس معظم الظواهر الكهروبصرية فى البلورات السائلة، يكمن فى مقدرة محور المواقع الجزيئية المفضل -ويسمى الموجِّه- على اتخاذ اتجاهات معينة تحت تأثير مجالات خارجية.

ونقدم فيما يلى وصفا للتركيب الكيميائى والبلورى والخواص الفيزيائية للبلورات السائلة ذات الأهمية التطبيقية المرموقة.

١٥-١ جزيئات وأطوار البلورات السائلة:

تتخذ جزيئات الأطوار المميزة للبلورة السائلة شكل قضبان كما قد تفعل التجمعات الجزيئية نفس الشىء. ففى الطور المسمى النيماتى Nematic أو الخيطى، تتوزع الجزيئات بشكل إحصائى بحيث تأخذ اتجاه المحور المفضل L والمسمى الموجِّه (شكل ١٥-١أ) وقد يتغير اتجاه هذا الموجِّه، إلا أن المسافة المميزة للتغير تكون أطول بكثير من أبعاد الجزىء نفسه. وعندما يطبق مؤثر خارجى

فإن المحاور الجزيئية تنتظم فى اتجاه متجانس يشمل المادة كلها، فتصبح على هيئة بلورة سائلة أحادية أو جسما وحيد النطاق.



شكل(١٥-١)
تماثل أطوار البلورات السائلة

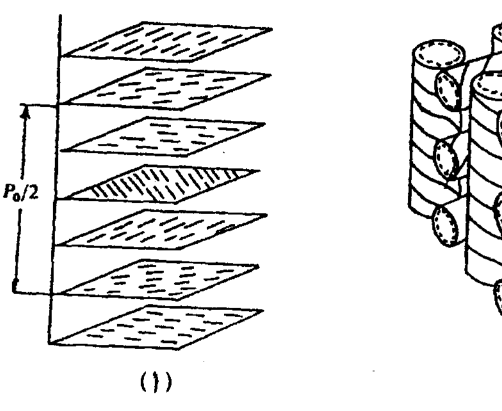
وهناك أيضا الطور السميكتى smectic الوسيط والذى يتميز بنظام اتجاهى ونظام موضعى فى آن واحد، بحيث تترتب جزيئات البلورة السائلة فى طبقات يبلغ سمكها « d » فى المتوسط ما يقارب طول الجزىء نفسه (شكل ١٥-١ب) وهذه الطبقات قابلة للانزلاق على بعضها البعض، ويعرف هذا الطور بأنه من النوع «A». والطور السميكتى«A» الوسيط ينتمى - مثل الطور النيماتى - بصريا إلى التماثل أحادى المحور، وينطبق اتجاه محوره البصرى مع الموجِّه. فإذا حدث وكانت هناك زاوية بين الجزيئات مع العمودى على الطبقة فإن الطور السائد يكون سميكتى من النوع «C». وقد يكون هذا الطور «كيراليا» (أى له تماثل اليد البشرية)، أو غير ذلك

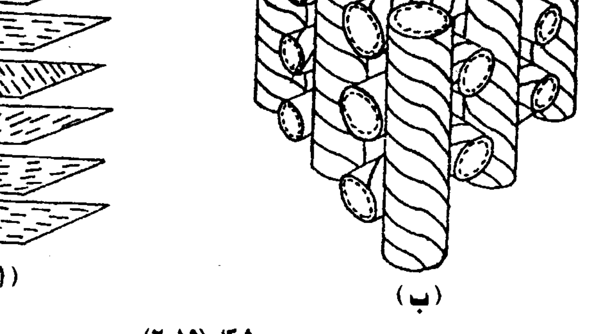
اعتمادا على ما إذا كان الدوران بالنسبة للعمودى على الجزيئات فى الطبقات المجاورة قائما أم لا. (انظر الشكل ١٥-١جـ).

أما فيما يتعلق بدرجات الحرارة فإن الطور السميكتى«C» يتجلى عادة عند درجات أدنى من درجات تكون الطور السميكتى«A». وإذا حدث انتقال طورى من «A» إلى «C» فإنه يكون من النوع المتصل (أى من الرتبة الثانية).

وهناك حالات أكثر تعقيدا حيث يظهر النظام الموضعى كما فى الشكل (١٥-١د) حيث يكون للجزيئات نظام سداسى فى مستوى السطح. ويكون هذا الطور سميكتى أيضا ولكن من النوع B_h، (يرمز الحرف h إلى كلمة سداسى hexagonal). وهو ينتظم فى شبيكة سداسية تتعامد فيها الجزيئات مع الطبقات. وقد تكون بعض أطوار البلورات السائلة هذه أقرب ما تكون من بلورات الحالة الصلبة المعروفة.

وعندما تكون الجزيئات «كيرالية» بحيث لا تمتلك تماثلا مرآويا أو مستويات تماثل، فإن عددا من الأطوار الوسيطة الكيرالية يبدأ فى الظهور، ومثال ذلك الطور المسمى الكوليسترى أو النيماتى الكيرالى (الشكل ١٥-٢أ). وتتمتع الجزيئات المكونة للبلورات الكوليسترية بنشاط بصرى ملحوظ، كما تتميز بأن اتجاه المحور الأطول للجزيئات فى كل طبقة من الطبقات المتعاقبة يصنع زاوية مع اتجاه محاور الجزيئات فى



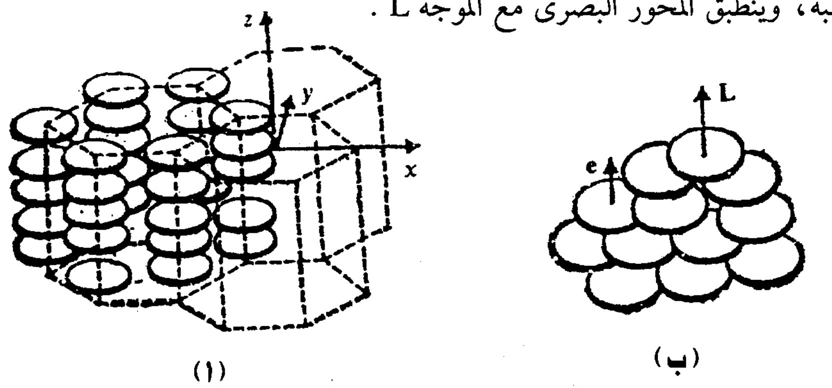


شكل (١٥-٢)
تركيب الطور الكوليسترى الوسيط والطور «الازرق»

الطبقة التالية. . ومن المعلوم أن كل طبقـة تتكون من جزيئات ذات اتجاهات متوازية، كمـا أنها تتـحرك بحـرية فى اتجاهين بحـيث ينتج حلزون ذو «خطوة» مـقدارها P_0 اعتمادا على طـبيعة الجزيئات (الشكل ١٥-٢أ). ويدور مـحور الاتجاه (الموجِّه) زاوية مقدارها 2π خلال كل خطوة P_0. ويصور الشكل (١٥-٢ب) تركيبا حلزونيا ذا ثلاثة أبعـاد، يحتـوى على جـزيئـات كيـراليـة، وقد اصـطلح على وصف هذه الأطوار «بالزرقاء». ويحـدث أحيـانا أن تتراص «أجزاء مـن الحلزون» بحيث تتكون شـبيكات مكعبية متنوعة تقترب ثوابتها من خطوة الحلزون.

والبلورات السائلة الكوليسترية - مثل النيمـاتية- أحادية المحور، سواء موضعيا أو على المستوى الماكروسكوبى. وينطبق المحور البـصرى لها مع محور الحلزون الذى يتعامد دائما مع المحاور البصرية النيماتية الموضعية.

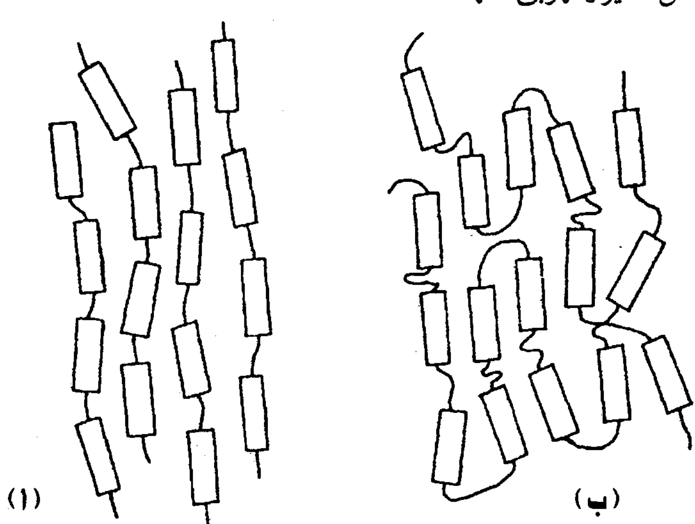
وهناك من الجزيئات ما هو على شكل أقراص تكون بمثابة لبنات أطوار وسيطة تأخذ شـكل الأعمدة (١٥-٣) وقـد يكون تجمع هـذه الأقراص فى أعمـدة بغض النظر عمـا إذا كان ترتيبـها داخل كل عمـود منتظما أم لا. وتشكل هذه الأعـمدة شبـيكة سداسـية أو قائمـة، وعلى وجه العمـوم، فإن هذه الأطوار أحـادية المحور وسالبة، وينطبق المحور البصرى مع الموجِّه L .



شكل (١٥-٣)
بلورة سائلة ذات جزيئات على شكل أقراص

والبلمرات ذات السـلاسل الجزيئية الخطيـة أو التى على شكل المشط هى من الحالات الخاصـة للبلورات السائلة. والشكل (١٥-٤) يوضح طورا نيمـاتيا مكونا من جزيئات بوليـمر ذات سلاسل خطية طويلة إلا أن الأطوار الوسيطة للبلمـرات تتميز

بقدرتها على تكوين حالة زجاجية يكون فيها ترتيب البلورة السائلة متجمدا. وتعتبر هذه الظاهرة أساسا للعديد من التطبيقات الحديثة للبلورات السائلة البوليمرية وعلى وجه الخصوص الفيروكهربى منها.



شكل(١٥-٤)

بلورات سائلة بوليمرية ذات أساس من بوليمر خطى وعلى شكل «مشط»

وتعتبر البلمرات التى تأخذ شكل المشط من أهم المواد المستخدمة فى التطبيقات الكهروبصرية، أما أجزاء هذه البلمرات فهى مكونة من سلسلة رئيسية وفواصل ومجموعات جزيئية جانبية، وإن كان من الممكن إضافة بعض المجموعات الكيميائية الوسيطة ذات الوظائف المحددة إلى التركيب الجزيئى(١٥-٥).

—⟨⟩—OCO—⟨⟩— OC_nH_{2n+1} —⟨⟩—⟨⟩— C=N

—⟨⟩—CH=N—⟨⟩— OC_nH_{2n+1} —⟨⟩—⟨H⟩— OC_nH_{2n+1}

—⟨⟩—N=N—⟨⟩— C=N Menthol; Cholesterol;

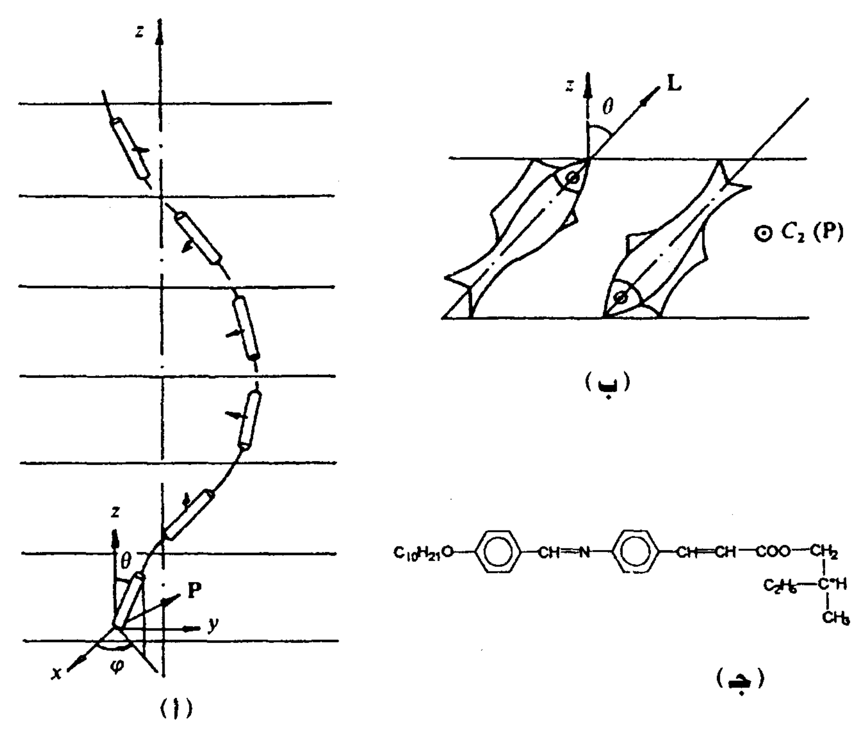
—⟨⟩—OOC—⟨⟩— COOR* R* : $-CH_2-CH(CH_3)-C_2H_5$; $-CH_2-{}^*CH(Cl)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

شكل (١٥-٥)

بعض أمثلة البلمرات التى تستخدم فى التطبيقات الكهروبصرية

ويتكون الطور الكيرالى للبلورات السميكتية C من جزيئات ذات نشاط بصرى. ويكون التماثل الموضعى للطور C (وهو C_2) قطبيا؛ لأن مستوى الميل الجزيئى(شكل ١٥-٦) لم يعد مستوى انعكاس مرآوى.. وهكذا يسمح للاستقطاب التلقائى أن يكون موازيا للطبقات. وتلتف كل طبقة متتالية فى الطور C السميكتى بزاوية ما بالنسبة للطبقة التى تسبقها وبذلك ينشأ تركيب ملتوى ذو خطوة مقدارها P_0. ومن الأمثلة التقليدية للطور السميكتى C - الذى يتمتع بخواص فروكهربية- ويرمز له بالرمز D (أو L) DOBAMBC أو

D(or L)-p-cycloxybenz ylidene - p`- amino - 2- melhylbutyl Cinnamate.



شكل(١٥-٦)

التركيب الجزيئى والترتيب داخل الطور السميكتى الكيرالى C

ويذهب البعض إلى تقسيم البلورات السائلة-حسب منشئها- إلى قسمين كبيرين هما البلورات السائلة الثرموتروبية Thermotropic والبلورات الليوتروبية :Lyotropic

١- البلورات الثرموتروبية: وهى التى تنتج عند تسخين المادة الصلبة، ومن أمثلتها مادة كوليستريل نونانويت (الشكل١٥-٧ أ) ومادة -N (الشكل (P-Methoxy Benzylidene - P`- Bulylaniline (MBBA). ١٥-٧ب).

CHOLESTERYL NONANOATE (أ)

N- (P-METHOXY BENZYLIDENE) -P`-BUTYLANILINE (MBBA) (ب)

شكل (١٥-٧)
نماذج من التراكيب الجزينية التى تنتج عنها أطوار ثرموتروبية وسيطة

٢- البلورات الليوتروبية: وهى التى تتكون عند تحضير محاليل بعض المواد فى مذيب أيزوتروبى ويشترط أن يكون تركيز المادة المذابة كبيرا، ويلاحظ أن الوحدات التى على هيئة قضبان دقيقة كبيرة بالنسبة لوحدات البلورات الثرموتروبية، ولكن النسب المحورية لها نادرا ما تزيد على 15 (النسبة المحورية هى النسبة بين طولى المحور الكبير إلى المحور الصغير) ويذكر أن حمض DNA النووى وبعض الفيروسات مثل فيروس ورق نبات الدخان وكثير من الببتيدات الصناعية وغيرها تكون أطوارا وسيطة ليوتروبية عند إذابتها فى مذيبات مناسبة- كالماء مثلا- وبتركيزات مناسبة.

١٥-٢ الخواص الفيزيائية الأساسية للبلورات السائلة

١٥-٢-١ الخواص العزلية Dielectric Properties

تعتبر السوائل العضوية النقية من المواد العازلة كهربيا وكذلك المواد الديامغناطيسية ($\sigma \approx 0$). وتكون الإنفاذية المغناطيسية لها هى $\mu_0 = 1 + 4\pi\chi \approx 1$
أما معامل انكسارها فهو $n^2 = \mu\,\varepsilon = 1$

وعند الترددات المرتفعة تكون السماحية العزلية $\varepsilon(\omega \to \infty) = n^2$ محكومة بمتوسط استقطابية ما يسمى بالتشوه الإلكترونى والأيونى للجزىء من خلال معادلة لورنتز- لورنتز:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{\rho}{m}\cdot N_A \langle\gamma\rangle^E \qquad (15\text{–}1)$$

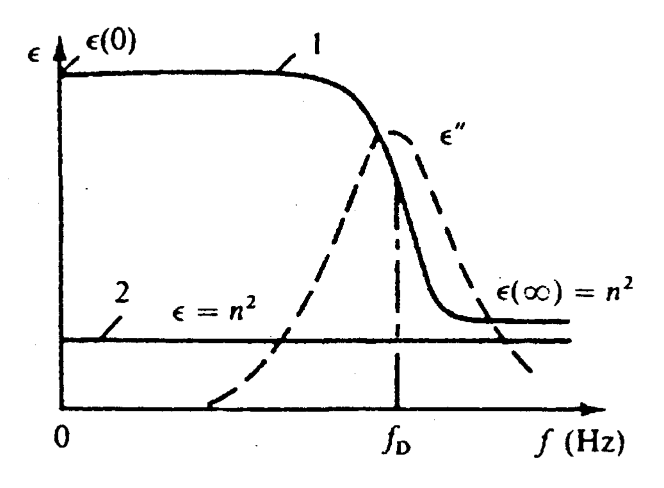
حيث ρ هى كثافة المادة، m الوزن الجزيئى لها، N_A عدد أقوجادرو أما $\langle\gamma\rangle$ فهو متوسط الاستقطابية فى وجود مجال كهربائى شدته E. أما عند الترددات المنخفضة فإن السماحية العزلية الإستاتيكية تعطى فى أبسط صورها بمعادلة «كلاوزيوس -موسوتى»:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{\rho}{m}\cdot N_A\left(\langle\gamma\rangle^E + \frac{\mu^2}{3k_BT}\right) \qquad (15\text{–}2)$$

حيث $\frac{\mu^2}{3\,k\,T}$ مقدار يعبر عن المركبة الاتجاهية لمتوسط الاستقطابية الإستاتيكية والتى تعتمد على عزم ثنائى القطب الكهربائى μ للجزىء.

يوضح الشكل(١٥-٨) كيفية تغير السماحية العزلية مع التردد فى حالة سوائل ذات جزيئات قطبية (المنحنى1) وسوائل ذات جزيئات غير قطبية (المنحنى2). وتعتبر هذه المنحنيات أساسا لاستنتاج زمن الاسترخاء من معادلات «ديباى».

$$\varepsilon^*(\omega)-\varepsilon(\omega) = {[\varepsilon(0)-\varepsilon(\omega)]}\big/{1 - i\,\omega\,\tau_D} \qquad (15\text{–}3)$$



شكل(١٥-٨)
تأثير التردد على السماحية العزلية للسوائل ذات الجزيئات القطبية (منحنى١) وغير القطبية (منحنى٢)، وترى أيضا العلاقة الخاصة بالفقد العزلى ``ε

حيث ′ε هو الشق الحقيقى، و″ε التخيلى للسماحية العزلية التخيلية، بحيث يشكلان معا السماحية المركبة.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$$

أما الشق الحقيقى ′ε فيعطى من:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon(\infty) + \left[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\right] \Big/ \left(1 + \omega^2 \tau_D^2\right) \\ &\quad \varepsilon'' \text{ من :} \\ \varepsilon'' &= \left[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\right]\omega\tau_D \Big/ 1+\omega^2\tau_D^2 \end{aligned}\right\} \qquad (15-4)$$

وهكذا فالمعادلة (15-3) تصف المنحنى الموضح بالشكل (١٥-٨) الذى يمثل علاقة التردد بالشق الحقيقى من ε^* والتردد المميز $f_D = \frac{\omega}{2\pi} = (\tau_D)^{-1}$ كما يمثل علاقة التردد بالفقد العزلى. وهذا الفقد هو الذى يتسبب فى وجود مركبة فعالة للتيار

الكهربائـى حتى فى وسط عازل تماما لا يحتـوى على ناقلات للشحنـة. والموصلية الكهربائية الناجمة عن الفقد العزلى هى:

$$\sigma_D = \varepsilon'' \frac{\omega}{4\pi}$$

وفى الخلاصة فإن السماحية العزلية المركبة تصبح:

$$\varepsilon^* = \varepsilon + i\,\frac{4\pi}{\omega}\,\sigma_D \qquad (15-5)$$

١٥-٢-٢ الموصلية الكهربائية Electrical Conductivity

من الثابت أن التوصيل الكهربائى يرتفع فى البلورات السائلة بشكل كبير بسبب وجود الشوائب، حـيث تتفكك جزيئاتها مـخلفة أيونات موجبة (كـاتيونات) وأخرى سالبة (أنيونات). ويحدث أن تلتئم هذه الأيونات مرة أخرى طبقا للعلاقة:

$$AB \leftrightarrow A^- + B^+$$

فإذا كـان المجال ضـعيـفا، ومـعدّل التأين مـنخفضـا فإن الموصليـة توصف بالمعادلة:

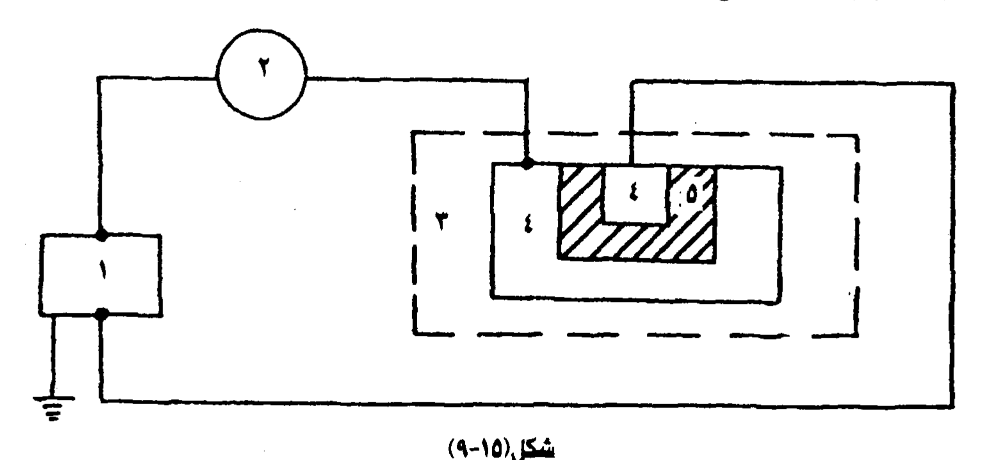
$$\sigma = e\left(\mu_+ - \mu_-\right)\left(k_D\, C^*\!\big/ k_R\right) \qquad (15-6)$$

حيث μ_+، μ_- هما حركيتـا الأيونين الموجب والسالب على الترتيب و C^* – تركيز الشوائب فى السنتيمتر المكعب، والثابتان k_D ، k_R هما اللذان يحددان معدّل التفكك والالتئام على الترتيب.

ويتوقف اعـتماد الموصليـة الكهربائيـة على درجة الحرارة على تغـير حركـية الأيونات وثابتى التفكك والالتئام مع درجة الحرارة. وتوصف - بشكل عام -بالعلاقة التالية:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-W\!\big/ kT\right) \qquad (15-7)$$

بقى أن تعرف أن الموصلية الكهربائية (أو المقاومة النوعية) من بين أهم السمات المميزة للبلورات السائلة، حيث تصل قيمتها فى غالبية البلورات السائلة إلى $10^{-11}Ohm^{-1}cm^{-1}$. ولايجب أن تزيد قيمة σ عن هذا الحد إذا كان علينا استخدام البلورات السائلة فى تطبيق تتعرض فيه لإشعاع قوى نسبيا من الموجات فوق البنفسجية أو تحت الحمراء لفترات طويلة (عدة مئات من الساعات) ويرى فى الشكل (١٥-٩) طريقة موثوق بها لتعيين σ.



شكل(١٥-٩)
طريقة قياس الموصلية الكهربائية لبلورة سائلة
١- إلكترومتر. ٢- مولد للذبذبات.٣- خلية القياس وبداخلها خلية مملوءة بالبلورات السائلة (٤، ٥)

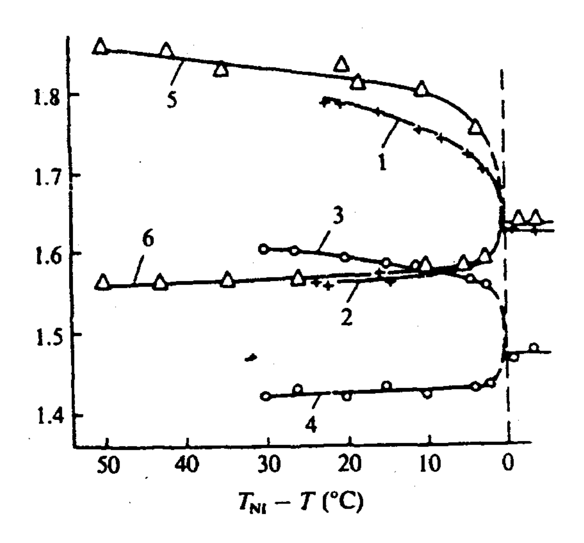
١٥-٢-٣ الخواص البصرية Optical Properties

أ- اللاأيزوتروبية:

يرتبط سلوك البلورات السائلة أحادية المحور عند الترددات المرتفعة $(\omega \gg \omega_D \sim 10^{10}\ s^{-1})$ رهنا بإسهام كل من الاستقطاب الكهربائى الإلكترونى والأيونى ولايظهر إسهام مركبة الاستقطاب الاتجاهى الناشئ عن ثنائيات القطب؛ ولهذا يصبح شقا معامل الانكسار المركب وهما معامل الانكسار n ومعامل الامتصاص k، لا أيزوتروبيين. ولكل منهما مركبتان رئيسيتان هما $n_{//}$, $n_{\perp}$ و $k_{//}$, $k_{\perp}$ يوضح الشكل (١٥-١٠) منحنيات تغير معاملات الانكسار الرئيسية مع درجة الحرارة لثلاث من البلورات السائلة النيماتية. أما القيمة المتوسطة لمعاملات الانكسار فى الطور النيماتى فهى تعطى بالمعادلة:

$$\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3}\left(n_{/\!/}^2 + 2n_{\perp}^2\right) \qquad (15-8)$$

علما بأن الكمية $\left(\langle n^2 \rangle\right)^{\frac{1}{2}}$ تختلف عن معامل الانكسار n_{is} فى الطور الأيزوتروبى بسبب اعتماد كثافة المادة على درجة الحرارة. أما استقطابية الجزيئات المتوسطة فهى لا تعتمد على درجة الحرارة.



شكل(١٥-١٠)
تغير معاملى الانكسار الرئيسيين $n_{||}$ (محنى 5،3،1) و $n_{\perp}$ (منحنى 6،4،2) لثلاث من البلورات السائلة

ويمكننا تعريف ما يسمى باللاأيزوتروبية البصرية بالمقدار Δn حيث،

$$\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$$

وتتحدد Δn تماما بلا أيزوتروبية الاستقطابية مقاسة بالتوازى وبالتعامد مع المحور الجزيئى الطويل.

وتزداد قيم اللاأيزوتروبية Δn مع كل من:

١- استطالة سلسلة الترابط الموازية للمحور الجزيئى.

٢- عند استبدال الحلقات العطرية المشبعة بأخرى غير مشبعة.

٣- عند تقصير سلسلة «الألكايل» فى نهاية المجموعات الجزيئية فتصبح سلسلة على هيئة تبادلات زوجية وفردية.

٤- زيادة قيم بارامتر الترتيب.

وتخضع اللاأيزوتروبية البصرية لمخاليط البلورات السائلة لقاعدة الإضافة.

$$\left[\frac{1}{\rho}\ \frac{\left(n^2-1\right)}{\left(n^2+1\right)}\right]_{mix} = \sum_i C_i \left[\frac{\left(n_i^2-1\right)}{\left(n_i^2+1\right)} \cdot \frac{1}{\rho}\right] \qquad (15-9)$$

حيث C_i هو الكسر الجزيئى للمركبة (i) فى المخلوط.

ب - الثنائية اللونية Dichroism

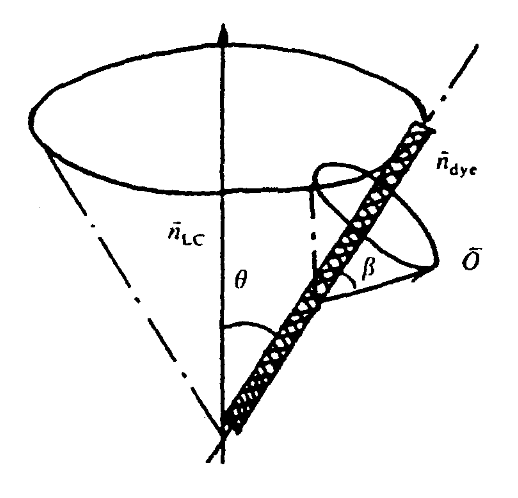
تحدث لا أيزوتروبية الامتصاص (أوما يسمى ثنائية اللون) فى البلورات السائلة، إما بسبب وجود مذبذب ذى طول موجى قصير (400 nm>) والذى ينطبق عادة مع اتجاه المحور الجزيئى الطويل، أو بسبب الشوائب مثل الصبغات ثنائية اللون (ويمكننا أن نطلق على هذه الشوائب اسم «الضيوف») الذائبة فى البلورات السائلة («المضيفة»). وسنتناول الحالة الثانية لأهميتها فى التطبيقات العملية وذلك فى إطار ما يعرف بتأثير «ضيف - مضيف».

هب أن لدينا جزيئا n_{dye} من الصبغة «الضيف»، وهب أن المحور الجزيئى الطويل يميل بزاوية مقدارها θ مع الموجِّه L للبلورة السائلة «المضيفة» ثم دع مذبذب الامتصاص O يميل بزاوية مقدارها β مع المحور الجزيئى الطويل للصبغة (شكل ١٥- ١١) عندئذ يكون بارامتر الترتيب للصبغة ثنائية اللون S_{dye} مرتبطا مع نسبة الثنائية اللونية $N = D_{/\!/} / D_{\perp}$ بالعلاقة الآتية :

$$S_{dye} = \frac{(N-1)}{(N+1)}\left[1-\frac{3}{2}\sin^2\beta\right]^{-1} \qquad (15-10)$$

وعلى هذا يكون تعريف النسبة للصبغة أو N هو أنها النسبة بين الكثافتين الضوئيتين (البصريتين) $D_{\perp}, D_{/\!/}$ الناتجتين عن قياس الاستقطابية لمحلول الصبغة ثنائية

اللون فى البلورة السائلة التى تأخذ اتجـاها إما موازيا أو متعامدا مع متـجه استقطاب الضوء على الترتيب.



شكل(١٥-١١)
موقع ممتز الامتصاص n_{dye}
بالنسبة للبلورة السائلة n_{LC}

١٥-٢-٤ خواص المرونة اللزجة: Viscoelastic Properties

يتحدد سلوك البلورات السائلة فى وجود مجالات كـهربائية خارجية بما لها من خواص المرونة اللزجـة، ومن هنا تأتى أهميـة معرفـتهـا. والواقع أن تلك المجالات تتحكم فى البـارامترات المميـزة مثل الجهود الكهربـية الحاكمة ومـدى انحدار منحنى الجهد مع انبعاث الإلكترونات وزمن الاستجابة وغيرها.

أ- المرونة Elasticity:

يكمن الفرق الجوهرى بين التشـوهات فى بلورة سائلة وفى بلورة صلبة فى أن البلورات السـائلة لا تعانى من إزاحـات انتـقاليـة للجزيئـات عند حدوث تشـوهات للعينات بفعل إجهادات خارجية. ويرجع هذا إلى انزلاق طبقات البلورة السائلة على بعضها البعض.

وترتبط مرونة السـوائل الأيزوتروبية بالكثافة وتغـيرها، أما تغيرات الـكثافة فى البلورات السائلة فيمكن التعبير عنهـا بمعاملات مناسبة وتظل المرونة المرتبطة بالتغيرات الموضعية لاتجاهات الموجِّه هى المميز الرئيسى.

وغالبا ما نلجأ إلى الفروض التالية عند وصف مرونة البلورات السائلة النيماتية:

١- يتغير اتجاه الموجه L بالتدريج الشديد إذا قورن بالأبعاد الجزيئية للبلورة السائلة، وعلينا أن نستنتج أن بارامتر الترتيب S يظل ثابتا عبر حجم البلورة السائلة بأكملها، وذلك عند درجة حرارة ثابتة T، فى حين أن مجال الموجّه L هو فقط الذى يتغير تبعا للمجالات الكهربائية الخارجية أو غيرها.

٢- لا بد من أخذ التماثل الأسطوانى لتركيب البلورات السائلة النيماتية فى الاعتبار، وكذلك غياب القطبية (أو تماثل رأس - ذيل).

٣- أن ما يظهر فى التعبير الرياضى للطاقة الحرة هو مربعات قيم تشوه الموجِّه وذلك طبقا لقانون «هوك».

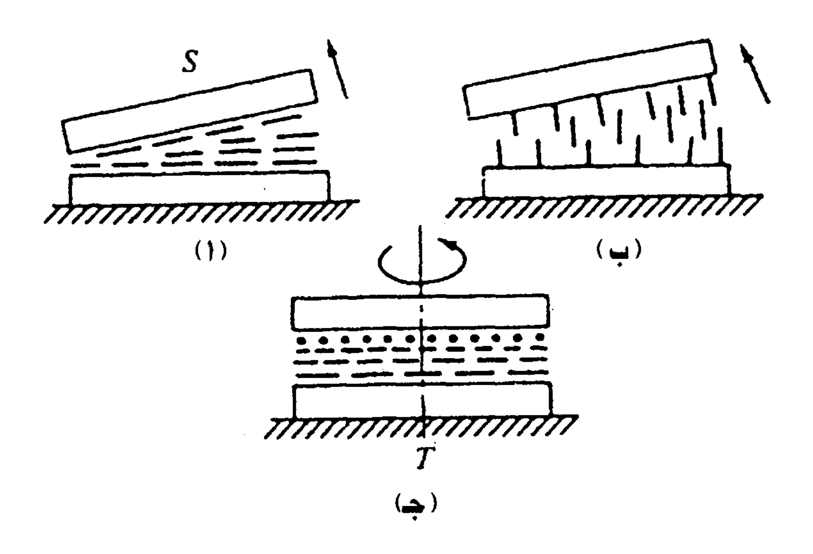
وبناء على هذه الفروض فإن كثافة الطاقة الحرة المرنة للبلورة السائلة النيماتية، ستأخذ الشكل التالى:

$$g = \frac{1}{2}\left[K_{11}(\text{div } \mathbf{L})^2 + K_{22}\ (\mathbf{L}\ \text{cur}\ell\ \mathbf{L})^2 + K_{33}\ (\mathbf{L} \text{ x } \text{cur}\ell\ \mathbf{L})^2\right] \quad (15\text{–}11)$$

وهذه المعادلة هى الأساس فى دراسة جميع الظواهر الكهروبصرية فى البلورات السائلة النيماتية؛ فالحد الأول يصف التشوه S (وهو أول حرف فى كلمة Splay)، أما الحد الثانى فيصف التشوه T (أول حرف فى كلمة Twist)، والحد الثالث يصف التشوه B (أول حرف فى كلمة Bend). ويلخص الشكل (١٥-١٢) هذه الأنواع الثلاثة للتشوه. ويتشابه الموقف تماما فى حالة البلورات السائلة الكوليسترية (أو النيماتية الكيرالية).

وتحمل نظرية المرونة سماتها الخاصة فى حالة البلورات السميكتية حيث تشترك التشوهات المرتبطة بتغير المسافة بين الطبقات فى جميع الأطوار السميكتية، وإن كانت غير مرتبطة - عموما- بتغير اتجاه الموجِّه، ولذلك يظهر معامل آخر للمرونة B.

أما فى البلورات السميكتية A فإن التشوه الوحيد الممكن هو التموج النوعى للطبقات السمكتية؛ بحيث تظل المسافة بين الطبقات ثابتة ويظل الموجِّه عموديا على الطبقة. ويضع هذا التشوه قيدا على مجال الموجِّه:



شكل(١٥-١٢)
أنواع التشوه الأساسية فى البلورات السائلة
(ا) **تشوه** S (**منحدر**Splay)، (**ب**)**تشوه**B(**الانحناء**Bend)، (**جـ**) **تشوه** T(**الالتواء** Twist).

$$\mathrm{cur}\ell\, \mathbf{L} = 0 \qquad (15\text{–}12)$$

وعلى ذلك تتباعد قيم معاملات الالتواء والانحناء بالقرب من التحول الطورى الذى ينقل البلورة من النيماتى إلى السميكتى A ؛ أى أن المعادلة (15-11) ليست صالحة للتطبيق على البلورات السائلة السميكتية من النوع C حيث يسود التعامل مع ثوابت المرونة النوعية.

ب - اللزوجة Viscosity:

من المعروف أن معاملات اللزوجة لوسط ما هى النسب بين مشتقات الإجهاد اللزج ومشتقة السرعة بالنسبة للزمن.

وتوصف معادلة دوران الموجِّه فى بلورة سائلة نيماتية فى مجال كهربائى بما يطلق عليه مصطلح اللزوجة الدورانية:

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \qquad (15\text{–}13)$$

حيث α_2 ، α_3 هى مـعـاملات اللزوجـة. أمـا γ_1 فهى واحـدة من أهم البارامترات فى معظم الظواهر الكهروبصرية.

وتتغير لزوجـة السوائل الأيزوتروبية - بشكل عام - بتغير درجـة الحرارة طبقا للقانون المعروف.

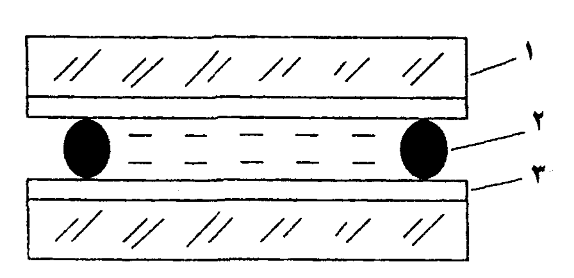
$$\eta_{iso} = \eta_0 \exp \left(E/_{KT} \right) \qquad (15-14)$$

حيث $E \rangle 0$ هى طاقة تنشـيط انتشار الحـركة الجزيئـية $\eta_0 = const.$ وهناك علاقـة مماثلة لكل صور اللزوجة النيـماتية على كل مـدى الطور الوسيط فيمـا عدا مناطق التحول الطورى.

١٥-٣ الظواهر السطحية وكيفية إعداد خلايا البلورات السائلة:

يعتـبر تفـاعل البلورات السائلة مع الأطوار الملاصـقة لهـا (كغـاز أو سائل أو صلب) من الموضوعات المثيرة للاهتمام من حيث السلوك الكهروبصرى لها. فالطور النيـماتى -مـثلا- على درجـة عـالية من الأهمـية فى مـجال تـطبيـقات النبـيطات الكهروبصرية ولهذا تجدر دراسة خواص سطوح البلورات النيماتية.

ومن أشـهـر الخـلايا التى على شكل شطـيرة (الشـكل ١٥-١٣)، تلك التى تستـخدم فى مـعظم التطبيـقات العـملية أو عند فـحص البلورات السائـلة ودراسة خواصـها. ويتم فى هذه الخلايا تكوين طبـقة رقيـقة يتراوح سـمكها من 1 إلى 10 مـيكرون بين لوحـين زجـاجـيين مزودين بأقطاب شـفافة ويحـتفظ بمسافـة ثابتة بين اللوحـين بواسطة فواصل عازلة تباعد بينهما وتكون هذه الفواصل مـصنوعة من الميكا أو البـولى إثيلين. أمـا إذا كـانت الفجـوة بين اللوحين الزجاجـيين ضـيقـة (نحـو 1 ميكرون) فـإننا نستعين ببـعض الكرات الزجاجية



شكل(١٥-١٣)
خلية على شكل شطيرة، مملوءة ببلورة سائلة (١) طبقة زجاجية، (٢) فواصل من مادة عازلة (٣) قطب كهربائى به طبقة موجهة.

الدقيـقة أو قطع من الأليـاف الزجاجيـة ذات الأقطار المناسبة وعنـد فحص البلورات السائلة فإننا نسقط الضوء على الخلايا بامتداد المجال الكهربائى أو بزاوية محددة.

أما الطلاء الموصل الشـفاف فهو غالبـا من مادة أكسيـد القصدير ($Sn\ O_2$) أو أكسيد الإنديوم ($In_2\ O_3$) حيث يمكن الحصـول على طبقات من أكسيـد القصدير ذات مقاومة كهربائية ضئيـلة. ويمكن بهذه الطريقة الحصول على طبقات ذات سمك مختلف، يعتمد على ما إذا كانت الشفـافية أم المقاومة الكهربائية هى العامل الحاكم. ثم تثبت أسـلاك توصيل رفيعـة بطبقات أكسـيد القصدير بواسطة مـحلول من مادة بولى فنيل بيوتيـرال اللاصقة والمذابة فى الإيثانـول. وقـد يستخدم أكـسيد الإنديوم In_2O_3 على هيئة طبقة رقـيقة تكونت بأسلوب الرش الكاثودى للإنديوم تحت ظروف تفريغ مقداره 10^{-5} Torr. وقد تكون هذه الطريقة أكثر كفـاءة من سابقتها وإن كانت خواص الطلاء - كالشدة الميكانيـكية والشفافية والمقاومة الكـهربائية - لا تكاد تختلف عنها.

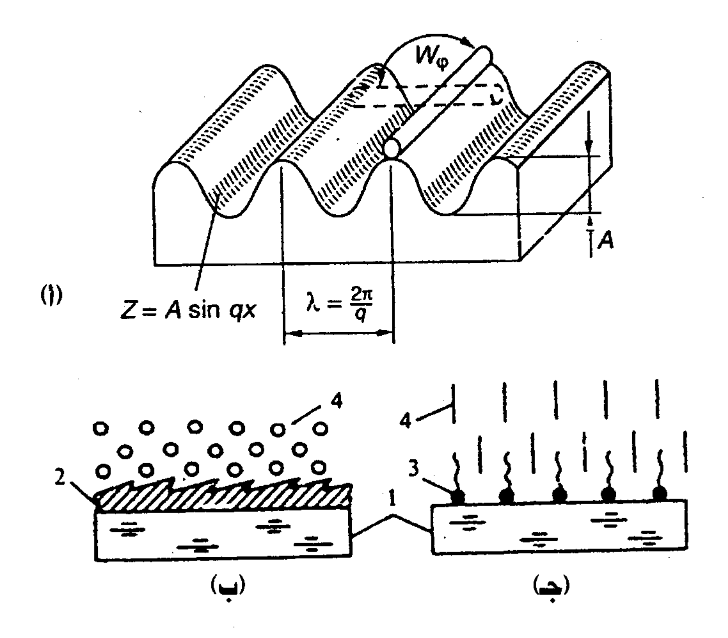
على أنه من الضرورى - فى جميع الأحوال - إضـفاء اتجاهات محددة على جزيئـات البلورات السائلة حتى تتـسنى دراسة الخاصيـة اللاأيزوتروبية التى تميز كـافة خواصـها. وكذا سـمات السلوك الكهروبـصرى، فالجـزيئات الموجودة فى الطبـقات المتعاقبة تربط نفسها بالجزيئات الواقعـة عند الطبقة السطحية بحيث تصير العينة بأكملها بمثابة بلورة أحـادية- نموذجية كـانت أم مشوهة، اعتـمادا على اتجاهات أسطحـها. ويتميز اتجاه الجـزيئات عند السطح بكميتين هما: متوسط قـيمة الزاوية التى تميل بها الجزيئـات على السطح (θ_0) وطاقـة التثبـيت (W). ويمكننا على ذلك التـميـيز بين الاتجاهات المختلفة على النحو التالى:

عندما $\theta_0 = 0$ يكون الاتجـاه متـجـانسا، وعندمـا $\theta_0=\frac{\pi}{2}$ يكون لدينا اتجاه استوائى. أما فى المدى $0<\theta_0<\frac{\pi}{2}$ فإن الاتجاه يكون مائلا.

١٥-٤ توجيه البلورات السائلة

أ- التوجيه الاستوائى(المتجانس):

إذا دلك سطح الزجاج بقطعة من الورق أو القماش دلكا ميكانيكيا فإن ذلك السطح يكتسب تضاريس دقيقة فى طبقة طلاء الأقطاب الكهربائية أو فى الزجاج نفسه بحيث يصبح السطح مليئا بالنتوءات والمنخفضات التى من شأنها العمل على توجيه جزيئات البلورات السائلة توجيها على امتدادها، ويؤدى هذا فى النهاية إلى إنشاء توجيه استوائى. (شكل ١٥-١٤أ). ويتم إنجاز هذه العملية بنجاح عن طريق تبخير بعض الفلزات أو الأكاسيد مثل SiO على السطح على أن يكون إسقاط الأبخرة مائلا. وتتضح هذه العملية فى الشكل(١٥-١٤ب) حيث من الواضح آلية الحصول



شكل (١٥-١٤)

كيفية تكوين توجيه استوائى(متجانس) أ.ب وتوجيه استوائى موحد (جـ) للبلورات السائلة يرى فى (أ) تضاريس دقيقة تنجت عن طرق الدلك وفى (ب) تنجت بإسقاط مائل لفلز على هيئة أبخرة وفى (جـ) توجيه للبلورات السائلة باستخدام مادة خافضة للتوتر السطحى.

١- طبقة حاملة. ٢- غشاء يتم تبخيره بشكل مائل.

٣- مادة خافضة للتوتر السطحى. ٤- بلورة سائلة نيماتية. W_φ طاقة التثبيت.

على توجيه اسـتوائى لبلورات سائلة استوائيـة بواسطة التبخير المائل لغـشاء رقيق من الفلز.

ولتفسير سبب تكون هذا النوع من التوجيه فإننا سنفترض أن المقطع المستعرض والعمودى على النتوءات والمنخفضات يتخذ شكل موجة جيبية كالآتى:

$$\varphi\,(Z=0) \;=\; A\;\sin\;\;q\,x \qquad (15\text{–}15)$$

حيث x فى اتجاه متعامد مع اتجاه دَلْك سطح الطبـقة التحتية الحاملة، و q هو المتجه الموجى لبنية السطح، أما A فهى سعة التموج.

ونقدم فـيما يلى كـيفيـة حساب الفـرق فى طاقة المرونة بين تكوينين لجـزيئات البلورات السائلة وذلك حـين تكون تلك الجزيئات موازية أو عـمودية على الأخاديد (شكل ١٥-١٤أ)، سنوجد الحد الأدنـى لطاقة مرونة البلورة السائلة النيـماتية $F=W_\varphi$ عند منتصف المستوى $(Z > 0)$ مع أخذ الشروط الحدية المعطاة بالمعادلة (15-15) فى الاعتبار، بحيث:

$$F=\int_0^{\infty} g\,(Z)\,d\,Z = \frac{1}{4}\,K\,A^2/q^3 \qquad (15\text{–}16)$$

حيث K ثابت المرونة للبلورة السائلة، و $g\,(Z)$ كثافة طاقة المرونة للبلورة السائلة النيماتية. ولنأخذ بعض القيم النموذجية على سبيل المثال:

$$F= 8\times10^{-2}\ \text{erg}/\text{cm}^2\ ,\ K=10^{-6}\ \text{dyne}\ ,\ \frac{2\pi}{q} = 200\text{Å}\ ,\ A = 10\text{Å}$$

وهو رقم معقول تماما.

ومن هنا نرى أن هذا النموذج يفسر الـسبب فى أنه من الأفضل - من حيث اعتبارات الطاقة - أن يتخذ موجِّـه البلورة السائلة النيماتية الاتجاهات الموازية للأخاديد والنتوآت الخاصة بتـركيب السطوح عندما تكون التضاريس ذات بعد واحـد (التوجيه الاستوائى) أما إذا كانت التضاريس ذات بعـدين، فإن معالجة مماثلة لما قدمناه أعلاه، سوف تؤكد لنا أفضلية التوجيه المتجانس الموحد.

وهناك أيضا أسلوب آخر يتم فيه استخدام الشبيكات الدورية المجهزة بطريقة الطباعة الضوئية بهدف الحصول على توجيه استوائى شكل للبلورات السائلة النيماتية. وقد ثبت أن لتقنية رص الجزيئات ضوئيا فوائد واضحة تفوق أسلوب الدلك (الاحتكاك) المعتاد. ومن تلك الفوائد أيضا ما يلى:

١- تجنب تكون الشحنات الكهروستاتيكية والشوائب وحدوث أى تلف فى الطبقات التحتية ميكانيكيا.

٢- إمكانية إنتاج بنية ذات موجِّه محدد للبلورات السائلة فى إطار مساحة مختارة من الخلية.

تنقسم المواد المستخدمة فى رص الجزيئات ضوئيا إلى قسمين حيث يعتمد القسم الأول على استخدام بوليمرات ضوئية خطية، أما القسم الثانى فيعتمد على صبغات آزوية AzO وجزيئات صبغات أخرى مندمجة فى مادة بوليمرية رابطة أو فى أغشية نقية حضرت بالتبخير تحت تفريغ عالٍ.

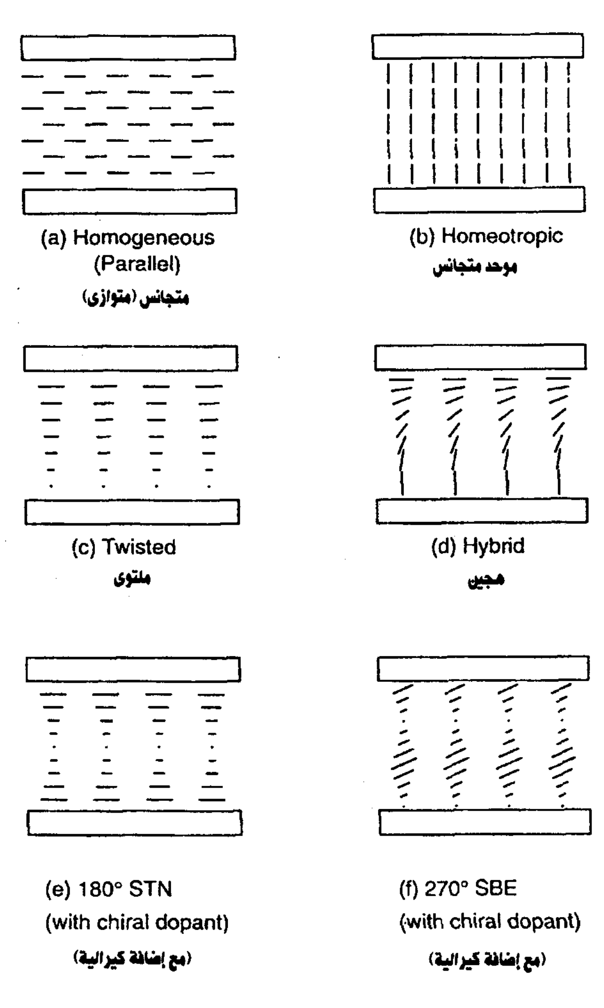
ب - التوجيه المتجانس الموحد Homeotropic

يوضح الشكل(١٥-١٤جـ) . كيفية الحصول على هذا النوع من التوجيه باستخدام طبقة أحادية الجزىء لمادة خافضة للتوتر السطحى. ويتم ذلك بسحب الطبقة التحتية من المحلول ثم بلمرة أغشية السليكون العضوى مباشرة فوق الطبقة التحتية باستخدام تفريغ البلازما، وتتيح هذه الطريقة إمكانية إضافة الشوائب النشطة مباشرة إلى البلورة السائلة (مثل الليسيثين أو أحماض الكوكسى بنزويك). وقد استخدمت هذه الطريقة فى توجيه مختلف أنواع البلورات السائلة مثل النيماتية والكوليسترية والسميكتية.

وتستعمل الأشعة فوق البنفسجية أيضا لإتمام عملية التوجيه حيث يسلط ضوء غير مستقطب عموديا على العينة المحتوية على طبقة حساسة للضوء. وتميل جزيئات البلورة السائلة إلى اتخاذ اتجاه متعامد مع متجه استقطاب الضوء فيصبح الاتجاه المفضل الوحيد المتاح هو اتجاه انتشار الضوء.

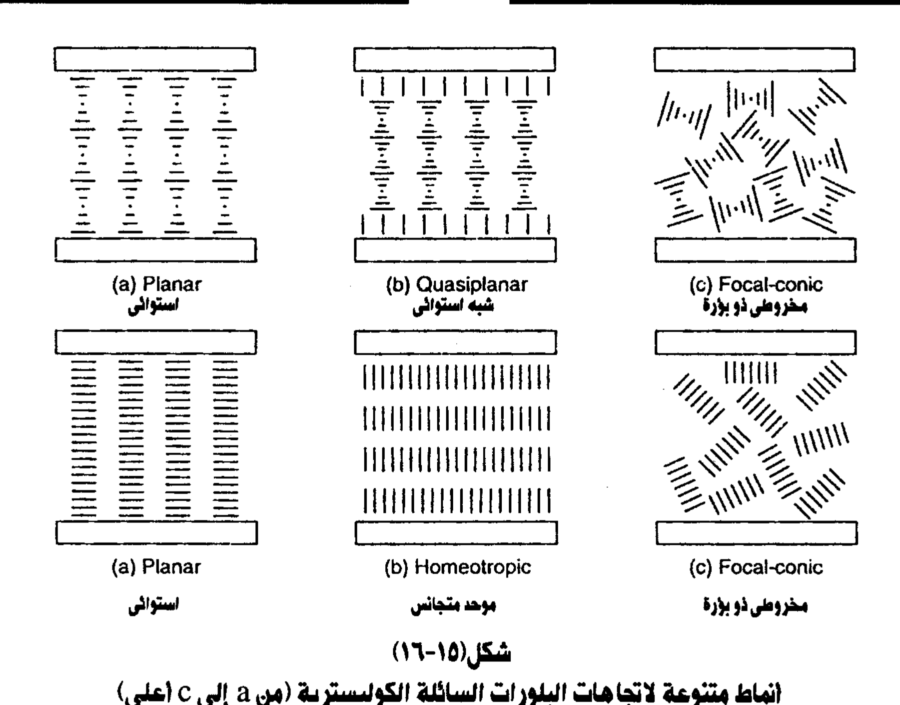
جـ- أنواع أخرى من التوجيه:

يوضح الشكل(١٥-١٥) أنواعاً أخرى مختلفة من أساليب توجيه البلورات السائلة النيماتية؛ أما الشكل (١٥-١٦) فيتعلق بالبلورات الكوليسترية والسمكتية. على أن خلق توجيه ملتوٍ لبلورة سائلة نيماتية ذات زاوية دوران أكبر من 90° من الأمور المستحيلة؛ ولذلك صار من الضرورى إضافة مادة تيسر الحصول على زاوية الالتواء المطلوبة فى البنية النيماتية؛ وقد وجد أن الزاويتين 180° أو 270° هما الأكثر ملاءمة للتطبيقات العملية.



شكل(١٥-١٥)

أنواع مختلفة من اتجاهات البلورات السائلة النيماتية



شكل(١٥-١٦)
انماط متنوعة لاتجاهات البلورات السائلة الكوليسترية (من a إلى c أعلى) والسميكتية(من a إلى c أسفل)

وعندما يصبح موجِّه البلورة السائلة الكوليسترية محازيا لسطحى الخلية، وذلك من خلال معالجة محددة، فإن محور الحلزون يكون عموديا على السطحين الزجاجيين. وعندئذ يمكننا الحصول على نسيج استوائى ذى نشاط بصرى. أما إذا كانت جزيئات البلورة الكوليسترية متعامدة على سطحى الشريحتين الزجاجيتين، فإن محور الحلزون سيجد نفسه مضطرا لأن يكون موازيا للسطحين، وهنا يحدث ما يسمى بالنسيج شبه الاستوائى أو النسيج الشبيه «ببصمة الإصبع». وختاما، ففى الحالة العامة، حين تكون اتجاهات محور الحلزون عشوائية فى مختلف أجزاء الخلية، فإن العينة تكون عديدة البلورات أو ما اصطلح على تسميته «النسيج البؤرى المخروطى».

١٥-٥ مواد بلورية سائلة جديدة :

يجتهد الباحثون طوال الوقت لاستنباط وإنتاج بلورات سائلة جديدة تسهم فى تطوير الحاسبات الشخصية المحمولة وأجهزه التليفزيون ذات الشاشات العريضة

وخدمة مجال التليفونات (الهواتف) المحمولة ويلخص الجدول (١٥-١) أحدث ما وصلت إليه تقنية البلورات السائلة وتطبيقاتها.

جدول(١٥-١)

خاصية البلورة السائلة	المواد الأساسية	التطبيقات
لا أيزوتروبية بصرية منخفضة مواكبة للاأيزوتروبية عزلية مرتفعة.	هياكل حلقية ثلاثية للفلور - مع إثنين من سيكلوهكسان(c) وحلقة فنيل (P) ممايعرف«بهياكل CCP» .	رابط نشط لنبيطات البلورات السائلة المستخدمة لشاشات العرض ذات الزوايا العريضة وجهود التحكم المنخفضة . $AM - LCD_s$
لا أيزوتروبية عزلية مرتفعة .	مزيد من ذرات الفلور فى هياكل CCP وهياكل أخرى.	$AMLCD_s$ ذات استهلاك منخفض للطاقة.
لزوجة منخفضة .	مركبات ذات حلقتين بها CP واحدة وCC2 حلقة سيكلوهكسان.	شاشات عرض سريعة الاستجابة من النوعين AM (رابط نشط) وSTN (نيماتية ذات التواء فائق).
نسبة عالية بين معاملى المرونة للانحناء والاستطالة . K_{33} / K_{11}	روابط مزدوجة (كما في مجموعة السلسلة فى هيكل CCP	$STNLCD_S$ ذات محتوى عالٍ من المعلومات للاستخدام في الحاسبات الشخصية اليدوية والمعاونات الرقمية الشخصية.
لا أيزوتروبية بصرية عالية.	مركبات ذات حلقتين مع رابطة ثلاثية أو مركبات ذات ثلاث حلقات مثل الفنيل الثلاثى	STN - LCD سريعة الاستجابة للاستخدام فى الحاسب المحمول.
لا أيزوتروبية عزلية سالبة.	مركبات CC، CP وCCP استبدل بها الفلور.	أجهزة العرض و AMLCD ذات زوايا رؤية عريضة.

١٥-٦ الانكسار المزدوج وتأثره بالمجال الكهربائي Birefringence

عندما نطبق مجالا كهربائيا على طبقات البلورات السائلة فإن ثمة نوعا من تشوه التوزيع الجزيئى الأولى للموجه بأخذ فى الظهور، ويؤدى بدوره إلى تغير فى الخواص البصرية لخلية البلورات السائلة. ويقع تغير اتجاه الموجه L فى وجود مجال كهربائى تحت تأثير الازدواج العزلى الذى يتناسب مع اللاأيزوتروبية العزلية $\Delta \varepsilon$ أما تأثير المجال المغناطيسى على اتجاه الموجه فيتحدد بمقدار كثافة طاقة التفاعل المناظرة:

$$g_h = -\frac{\Delta \chi}{2\,(LH)^2} \qquad (15-16)$$

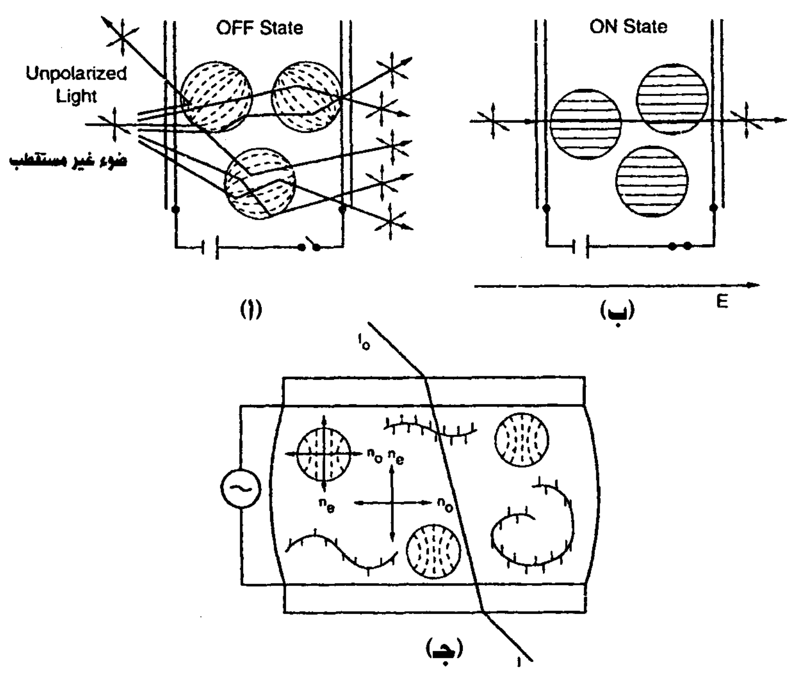
حيث $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ هو مقدار اللاأيزوتروبية المغناطيسية وهو موجب الإشارة فى البلورات السائلة النيماتية.

١٥-٧ الخواص الكهروبصرية لأغشية البلورات السائلة المنتشرة داخل بوليمر «PDLC»

تجذب أغشية القطيرات النيماتية المنتشرة فى وسط بوليمرى رابط أو البلورات السائلة المنتشرة فى بوليمر «PDLC»، الكثير من الاهتمام نظرا لتميز خواصها. وعند تحضير مثل هذا النوع من الأغشية تتوالى بعض العمليات المهمة وهى فصل الأطوار ثم التغليف الدقيق ثم تكون المستحلب.

أ- ينطوى فصل الأطوار على مزج البلورة السائلة مع مادة بوليمرية شفافة ذات طبيعة سائلة ووزن جزيئى منخفض نسبيا، ثم تتم تسوية المزيج بواسطة ضوء فوق بنفسجى أو برفع درجة الحرارة أو بإضافة عامل كيميائى يحفز عملية البلمرة. وعقب التفاعل تصير البلورة السائلة أقل ذوبانا فى البوليمر، وتبدأ القطيرات الضئيلة فى التكون. وفى نهاية عملية التسوية هذه ينتج جسم مكون من مادة تحتوى على قطيرات نيماتية موزعة بداخلها (الشكل ١٥-١٧).

ويستخدم الكلوروفورم كمذيب للبلورات السائلة والبلمرات، حيث يمزج المحلول مع كرات زجاجية ذات قطر محدد يتيح الحصول على فجوة ذات سمك معلوم، ثم يوضع المحلول على طبقة تحتية حاملة من الزجاج المغطى بطبقة من مادة ITO (أى أكسيد الإنديوم والتيتانيوم) وترفع درجة الحرارة حتى 140C. وبعد أن



شكل(١٥-١٧)

تركيب وخواص أغشية البلورات السائلة المنتشرة فى بوليمر (PDLC) : (ا) عند غياب المجال الكهربائى يحدث تشتت للضوء غير المستقطب (ب) تكون العينة شفافة عند السقوط العمودى للضوء ووجود مجال كهربائى (جـ) توسيع زاوية الرؤية باستخدام سلاسل جانبية فى البلورات السائلة البوليمرية بحيث تكون المجموعات المتدلية شبيهة بالبلورات السائلة فى القطيرة

يتبخر الكلوروفورم تماما يوضع غطاء زجاجى آخر مغطى بطبقة من مادة ITO فوق المجموعة الأولى، ويمارس عليه ضغط خفيف ثم يترك الجميع ليبرد.

أما الخصائص التركيبية للغشاء فيتم التحكم فيها باختيار البلورات السائلة والبوليمر المستخدم، وباختيار تركيز مناسب للمحلول والمذيب المستخدم، وضبط معدل تبخر المذيب ودرجة حرارة الإعداد وغيرها.

١٥-٨ السلوك الكهروبصرى لأغشية «PDLC» :

يتخذ الموجِّه فى قطيرات البلورات السائلة اتجاهات عشوائية عندما لا يكون هناك مجال كهربائى؛ ولذلك يتشتت الضوء الساقط بشدة (شكل ١٥-١٧أ). أما إذا طبق مجال كهربائى فإن الموجهات تأخذ اتجاه المجال الكهربائى بسبب الازدواج

العزلى، وعندئذ يتوافق معامل انكسار البوليمر مع معامل الانكسار الاعتيادى للبلورة السائلة؛ ويصير غشاء PDLC شفافا (الشكل ١٥-١٧ب). فإذا لم يكن هناك مُستَقطِبْ فإن مدى نفاذ المرئيات من خلال الغشاء ليصبح محكوما بالقليل من الامتصاص والانعكاس الداخلى للزجاج أو الطبقات البلاستيكية التحتية؛ وعندئذ لا يصبح مهما أن تكون فجوة الخلية منتظمة تماما. كما لا تكون هناك ضرورة للطبقة الموجِهَة.

ومن المؤكد أن حالة الشفافية التامة، فى وجود مجال كهربائى، هى تلك التى تتحقق عندما يسقط الضوء عموديا فقط على الخلية؛ لأن سقوط الضوء بزاوية ما، يجعل عدم التوافق بين معاملى انكسار قطيرات البلورات السائلة والبوليمر، سببا فى التشتت الملحوظ للضوء. ويزداد هذا التشتت كلما زادت زاوية سقوط الضوء.

ومن الممكن جعل زاوية الرؤية أعرض، إذا لجأنا إلى استعمال بلورات سائلة بوليمرية ذات سلسلة جانبية تحتوى على مجموعات كيميائية لها نفس معامل انكسار البلورة السائلة ذات الوزن الجزيئى المنخفض فى القطيرات النيماتية (الشكل ١٥-١٧جـ). وفى حالة الشفافية فإن معاملى انكسار المجموعات البلورات السائلة فى السلسلة الجانبية وقطيرات البلورة السائلة تتوافق فى جميع الاتجاهات. أما فى حالة الإعتام - والتى تنشأ نتيجة انعدام الانتظام فى البلورة السائلة بالقطيرات - فإن حالة التشتت هى التى تصبح سائدة.

ولحساب الجهد الكهربائى U_{th} اللازم لتغيير وضع الموجِّه فى القطيرات والذى من شأنه إحداث تغيير فى مقدار النفاذية، نطبق المعادلة التالية:

$$U_{th} = \frac{d}{3a}\left(\rho_p/\rho_{LC} + 2\right)\sqrt{K\left(\ell^2-1\right)/\Delta\varepsilon} \qquad (15\text{–}17)$$

حيث d هو سمك الطبقة، $\ell = a/b$، b, a هما محورا القطيرة التى على شكل مجسم قطع ناقص، K هو معامل المرونة المتوسط. وr_p ، ρ_{LC} هما مقاومتا البوليمر والبلورة السائلة النوعيتان، على الترتيب.

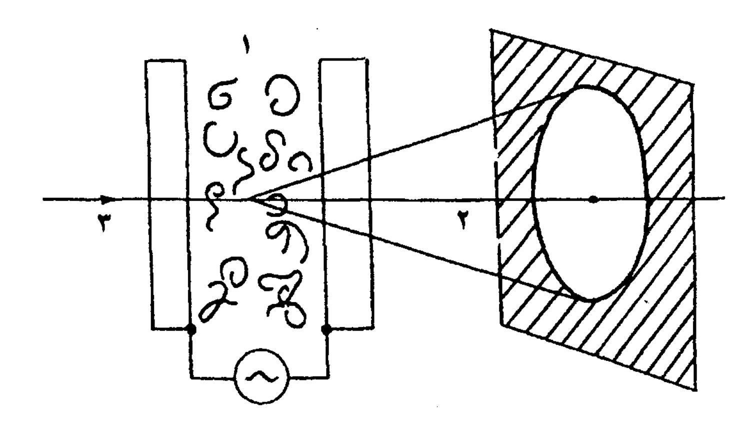
ويلاحظ أن المقدار $\frac{d}{3a}\left(\rho_p/\rho_{LC}+2\right)$ هو الذى يعبر عن الفرق بين المجال المطبق على الخلية وقيمته الفعالة المؤثرة على القطيرة. وتعتمد قيمة هذا المقدار على المقاومة

النوعية لكل من البـوليمر ρ_p والقطيرة ρ_{LC} وكذلك على تردد المجـال وثابت العزل لكل من البلورة السائلة والبوليمر عند الترددات المرتفعة.

ويمكن لأغشية PDLC أن تنافس تطبيقات المواد النيمـاتية التقليدية فى مجال الخـواص الكهروبصـرية وذلك من حـيث سهـولة إنتـاجهـا ولكونهـا لا تحتـاج إلى مُستَقْطِب، ولقدرتها على تحمل الاهتزازات والضغوط دون حدوث تشوهات.

١٥-٩ استخدام البلورات السائلة فى أجهزة العرض:

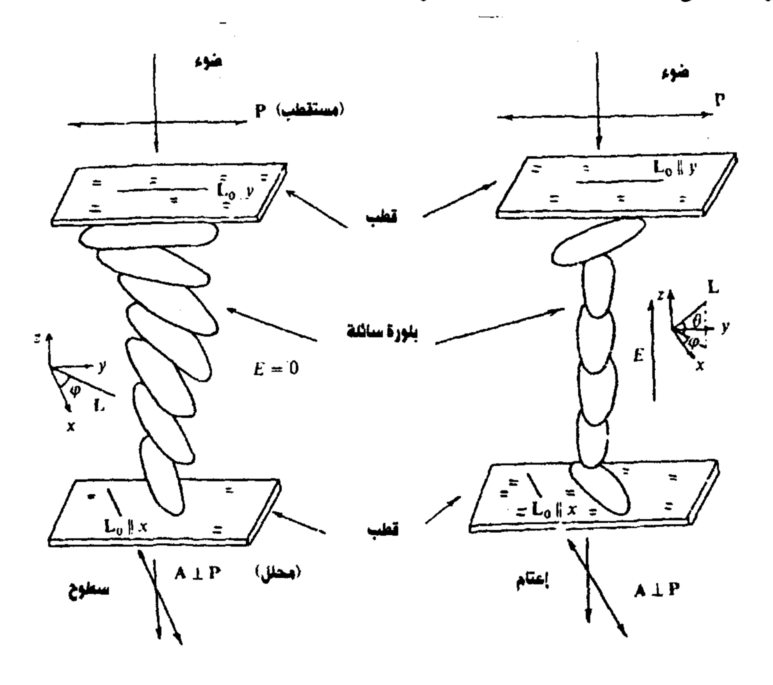
لقد بدأ الاهتمام باستخدام البلورات الـسائلة كمكون مهم فى أجهزة العرض منذ نهاية ستينيات القرن العشرين. ثم ازداد الاهتمام بها عندما اكتشف أثر « التشتت الديناميكى» فى البلورات السائلة ذات اللاأيزوتروبية العزلية السالبة (شكل ١٥-١٨)، حيث يتشتت الضوء بشدة عندما تزيد شدة المجال عن قـيمة مشرفية معينة. وتزامن مع هذا اكتشاف ظاهرتين بصـريتين فى البلورات السائلة فيما له صلة بتطبـيقاتها فى أجهزة العرض. وقد أطلق على أولاهمـا ظاهرة «ضيف-مضيف» وهى التى تتجلى فى مخـاليط البلورات السائلة ذات الصـبغات ثنائيـة اللون. أما الظاهرة الثانيـة فهى التحول بين الطورين النيماتى والسميكتى فى وجود مجال كهربائى.



شكل(١٥-١٨)
التشتت الديناميكى للضوء.
١- خلية التشتت الديناميكى. ٢- ضوء مشتت. ٣- ضوءساقط.

وتتلخص ظاهرة «ضيف - مضيف» فى أن البلورات السائلة حين تتعرض - وهى تقوم بدور «المضيف» - لتأثير مجال كهربائى، فإن جزيئات الصبغة المنتشرة فيها - وهى تقوم بدور «الضيف»- ستقوم بتسهيل حدوث الظاهرة حيث تتجه جزيئات الصبغة مع جزيئات البلورة السائلة فى اتجاه موحد.

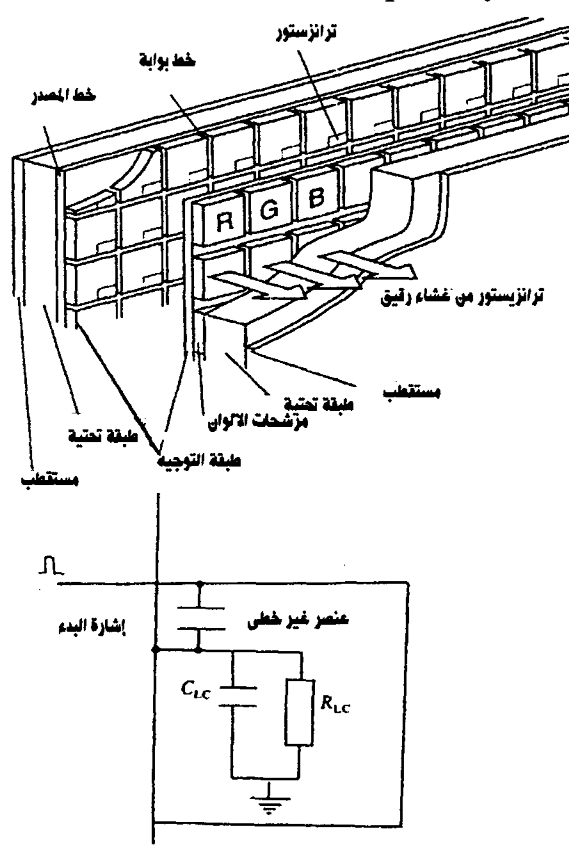
وقد شاع استعمال البلورات السائلة بشكل واضح كشاشات عرض بعد اكتشاف ظاهرة الالتواء Twist Effect التى تجلت فى معظم البلورات السائلة؛ ويلخص الشكل (١٥-١٩) هذه الظاهرة.



شكل(١٥-١٩) ظاهرة الالتواء

ومن التطبيقات الشائعة لهذه الوسائل ما هو متبع فى ساعات المعصم، والآلات الحاسبة والألعاب الإلكترونية وشاشات التليفون المحمول وآلات التصوير الفوتوغرافى والفيديو وكثير من الأجهزة العلمية والطبية وأجهزة القياس الخاصة بالسيارات ووسائل الانتقال المتنوعة وغيرها.

١٥-٩-١ شاشات عرض البلورات السائلة ذات المصفوفات الفعالة
AMLCD «Active Matrix Liquid Crystal Display»

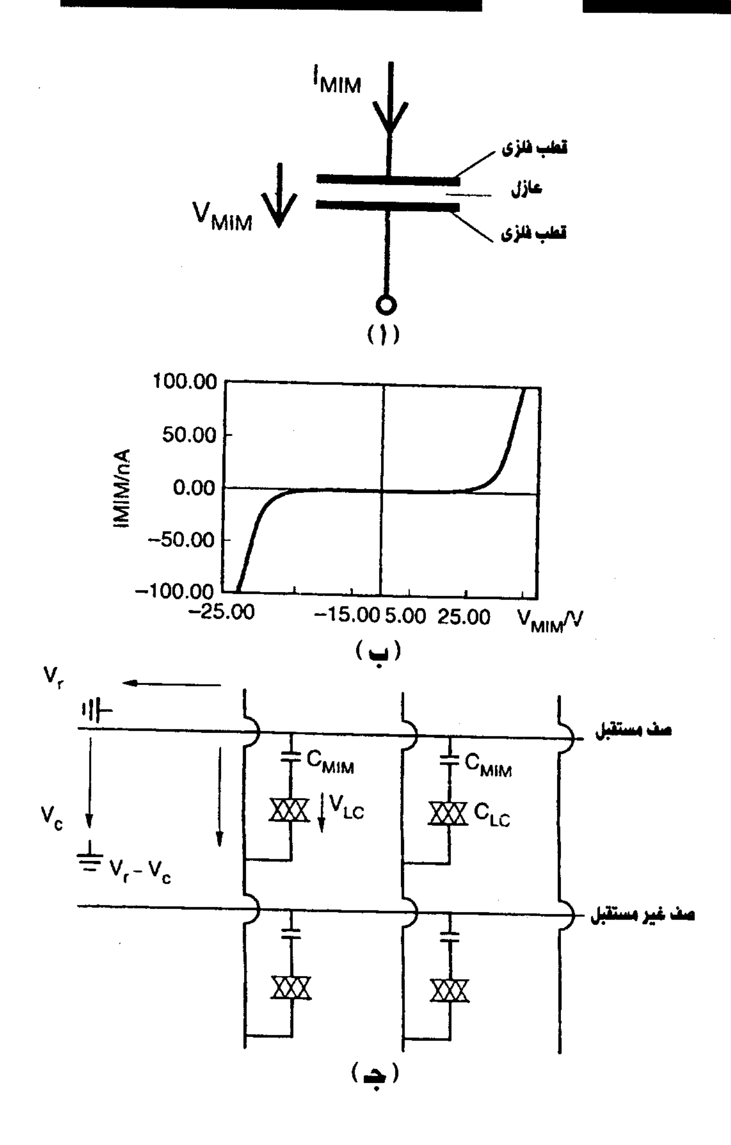


شكل (١٥-٢٠)

شاشة عرض بلورات سائلة ذات مصفوفات فعالة تستخدم ترانزيستور الاغشية الرقيقة كعنصر غير خطى

يتلخص مبدأ المصفوفات الفعالة (النشطة) فى التحكم المنفرد لكل عنصر من عناصر الصورة المعروضة على شاشة البلورات السائلة. وهذا العنصر Pixel (مشتق من كلمتى صورة Picture وعنصر element) ويتم التحكم بواسطة عنصر غير خطى متصل به كما فى الشكل (١٥-٢٠) حيث ترى نبيطة ذات طرفين أو ثلاثة. أما ذات الطرفين فهى إما ثنائيات Diodes صنعت من أغشية رقيقة Thin Film ويرمزلها عادة اختصارا بالحروف TFD. وإما هى نبيطة (MIM) أو فلز -عازل- فلز وسنبدأ فى التعرف على الأخيرة.

تتكون العناصر MIM من طبقات متعاقبة من فلز ثم مادة عازلة ثم فلز وهى بهذا تشبه المكثف الكهربائى (الشكل١٥-٢١أ). أما المادة العازلة فهى تحتوى على مراكز لاقتناص الإلكترونات، حتى إذا ما زاد الجهد المطبق على العنصر MIM عن قيمة مشرفية معينة V_{th} فإن المجال الكهربائى يصبح قادرا على تحرير تلك الإلكترونات فيمر تيار مقداره I_{MIM} متناميا بشكل أسِّى مع فرق الجهد. ويتميز هذا التأثير بأنه متماثل؛ لأن كلا من التيار الموجب والتيار السالب يعتمدان على الجهد المطبَّق بنفس الأسلوب (الشكل ١٥-٢١ب).



شكل(١٥-٢١)

مداخل شاشات عرض البلورات السائلة

(أ) عنصر «MIM» غير الخطى.

(ب) منحنى التيار I_{MIM} مع الجهد V_{MIM} للعنصر MIM.

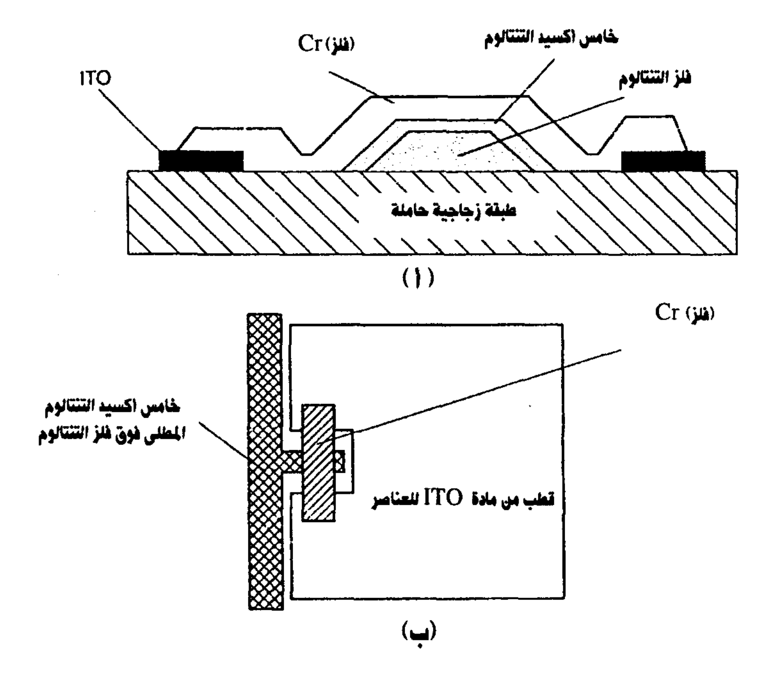
(جـ) مصفوفةMIM للدخول إلى عناصر الصورة فى شاشة عرض من البلورات السائلة: V_r جهد الصفوف. V_c إشارة معلومات الأعمدة. الخطوط الأفقية متصلة بأحد لوحى MIM وتتصل الخطوط الرأسية السميكة باللوح الآخر.

ويمثل هذا التماثل أهمية خاصة حيث يصبح من الممكن تغيير إشارة الجهد المطبق على عناصر البلورة السائلة والاحتفاظ بجهد صفرى فى المتوسط وذلك تجنبا للتحلل الكهروكيميائى الذى قد يحدث للبلورات السائلة، أما إذا لم يصل الجهد إلى القيمة V_{th} فإن حاجز الجهد عند السطح البينى «فلز - عازل» سيمنع ظهور أى تيار كهربائى. وعند القيم الكبيرة للمجال تقوم الإلكترونات بالحركة النفقية خلال حاجز الجهد مما يرفع من قيمة التيار (ظاهرة پول - فرينكل).

تتولى نبيطات MIM عملية شحن المكثف C_{LC} بالتوافق مع أقطاب الجهد المستخدم، كما فى الشكل (١٥-٢١ جـ). ويتم التحكم فى عملية الشحن بواسطة جهد الصفوف V_r وجهد الأعمدة V_c حتى ينشأ الجهد V_{LC} عبر البلورة السائلة:

$$V_{LC} = V_r - V_c - V_{MIM}$$

وتجدر الملاحظة هنا بأن من أهم مميزات نبيطات MIM، سهولة التصنيع (شكل ١٥-٢٢) حيث:



شكل(١٥-٢٢) نبيطة MIM

(أ) مقطع مستعرض (ب) منظر من اعلى

١- يُرش فلز التنتالوم (Ta) على شريحة زجاجية سمكها نحو 0.3 ميكرون ثم تُشكل لعمل مسارات التجميع للأعمدة والصفوف للطبقة الأولى لنبيطة MIM.

٢- يؤكسد غشاء التنتالوم ليكوّن طبقة من خامس أكسيد التنتالوم سمكها 0.06 ميكرون ويتم هذا بتطبيق جهد كهربائى على الدائرة أثناء غمرها فى محلول تركيزه 0.01% من حامض الليمونيك.

٣- ترسب طبقة من أكسيد الإنديوم والقصدير (ITO) وتشكل بحيث لا يحدث تلامس مع أعمدة التنتالوم.

٤- يستخدم فلز الكروم لعمل اتصال بين عناصر ITO وأعمدة Ta/Ta_2O_2 .

٥- تستكمل خلية البلورات السائلة بما فى ذلك الصفوف . ويمكننا زحزحة الجهد المشرفى V_{th} لنبيطة MIM إلى القيمة المطلوبة بتغيير سمك طبقة خامس أكسيد التنتالوم.

أما ثنائيات الأغشية الرقيقة TFD فيمكن صناعتها على صورة نبيطات ذات طرفين ومنها:

١ - ثنائيات شوتكى المكونه من سليكون أمورفى (α- S_i) وهى وصلات بسيطة بين شبه موصل نقى (α- S_i) وفلز هو الكروم، ولهذه الوصلات جهد انهيار عكسى مما يعنى أن لها سلوكا شبيها بسلوك نبيطات MIM (الشكل ١٥-٢١ب) ومقدار الجهد المشرفى بها نحو 15 V.

٢- ثنائيات مكونة من شبه موصل موجب P وشبه موصل سالب وبينها عازل I أو (PIN). وتستعمل مثل هذه الثنائيات عادة فى الخلايا الشمسية. والمشكلة فيها هى كيفية جعل التيار العكسى ضئيلا. على أن ثنائيات PIN تتيح نسبة جيدة جدا بين التوصيل فى الحالة ON والتوصيل فى الحالة OFF، تصل إلى ثمانى رتب فى المقدار ($\sim 10^8$).

✿ ✿ ✿ ✿ ✿

أسئلة على الفصل الخامس عشر

١- ما هو الفرق بيـن تركيب البلورات السائلة النيمـاتية والسميكتـية؟ وما هو الفرق بين البلورات الليوتروبية والثرموتروبية؟

٢- اذكر ما تعرفه عن:

أ- الثنائية اللونية.

ب- اللزوجة المرنة.

جـ- الانكسار المزدوج فى البلورات السائلة.

٣- اشرح باختصار كيفية استخدام البلورات السائلة فى:

أ- أجهزة العرض.

ب - فى الألواح متغيرة الشفافية.



تذييل(١)

APPENDIX 1

Physical constants بعض الثوابت الطبيعية

1.602×10^{-15} coulomb	= e	charge on electron	شحنه الإلكترون
9.109×10^{-31} kg	= m	mass of electron	كتلة الإلكترون
1.675×10^{-27} kg	=	mass of neutron	كتلة النيوترون
2.998×10^{8} m/sec	= c	Velocity of light	سرعة الضوء
6.626×10^{-34} joules sec	= h	Planck's constant	ثابت بلانك
1.381×10^{-23} joules/deg k	= k	Boltzmann's constant	ثابت بولتزمان
6.023×10^{26} per kg mol	= N	Avogadro's number	عدد افوجادرو

1 cal	=	4.186	joule
1 erg	=	10^{-7}	joule
1 eV	=	$1.602\ 10^{-19}$	joule

تذييل(٢)
APPENDIX 2

الأشعة وحيدة الموجة Monochromatic radiation

تستخدم الأشعة المميزة كأشعة وحيدة الموجة فى تجارب الحيود حيث إنها بجانب كونها وحيدة الموجة فهى أيضا مرتفعة (كبيرة) الشدة وهى بخلاف الأشعة البيضاء white radiation هى أشعة غير مستقطبة وأحد الخواص النافعة للأشعة المميزة هى أن النسبة بين شدة الأشعة k_{α_1} ، k_{α_2} هى حوالى 2:1 وهذه العلاقة تستخدم فى حساب طول الموجه الموزونة (weighted) لأشعة k_α وذلك عندما يكون من الصعب الفصل بين الخطوط k_{α_1} و k_{α_2}.

ويكون طول الموجة المتوسط يعطى بالمعادلة :

$$\lambda_{(k_\alpha)} = \left[2\lambda_{(k_{\alpha_1})} + \lambda_{(k_{\alpha_2})}\right] / 3$$

وخطوط الأشعة السينية المميزة للنحاس والموليبدينوم هى فقط التى تكون شدتها كافية للاستخدام فى تجارب الحيود من البلورات؛ لذلك فإن استخدام المصادر التقليدية للأشعة السينية يكون محدودا بقيم معينة لأطوال الأمواج ولكن الأشعة السينية مثلها مثل كل الأشعة الكهرومغناطيسية يمكن أيضا أن تولَّد بواسطة مصادر تسمى وسائل الإشعاع السينكروترونى Synchrotron Radiation وفى هذه الأجهزة تعجل الإلكترونات أو البوزيترونات بسرعات فى المدى النسبى relativistic velocities على امتداد مدارات لها أنصاف أقطار طويلة تصل إلى عدة أمتار أو عدة مئات من الأمتار والأشعة السينية المولَّدة بهذه الطريقة تكون أفضل من تلك المولَّدة بالمصادر التقليدية فهى لا تعانى من التحديد بقيم معينة لأطوال الأمواج.

كما أن أهم خواص الإشعاع السينكروترونى هو الشدة العالية وقوة التفريق العُلى higher resolution؛ ولذلك تسمح بأن تكون عينات البلورات الأحادية المستخدمة فى حدود μm^3 .

تذييل(٣)
APPENDIX 3

جهاز توازى الاشعة Collimator

يقوم هذا الجهاز بتحديد شعاع ضيق أسطوانى من الأشعة السينية بحيث يكون متوازيا بقدر الإمكان، ويوضح الشكل مثل هذا الجهاز فهو يتكون من أسطوانة لها فتحتان تحددان الشعاع وفتحة ثالثة لا تؤثر على حجم الشعاع المحدد بالفتحتين الأُخريين ولكنها تلاشى الأشعة المشتتة بواسطة الفتحات المحددة للشعاع.

هذه الفتحات تكون عادة مستديرة مع أنه يمكن استخدام الفتحات المستطيلة (slits) وعندئذ يكون الشعاع مستطيل أو مربع الشكل، ومثل هذه الأجهزه تستخدم عادة مع مرشحات للأشعة وهى لا تعطينا أشعة متوازية تماما ولكنها تعطينا أشعه إما متفرقة أو متجمعة كما فى الشكل بجانب الأشعة المتوازية وتكون النهاية العظمى لزواية التفريق γ يمكن حسابها كالآتى:

$$\tan \gamma/2 = \frac{d/2}{\ell/2} = d/\ell$$

وحيث إنها تكون زاوية صغيرة جدا فإن :

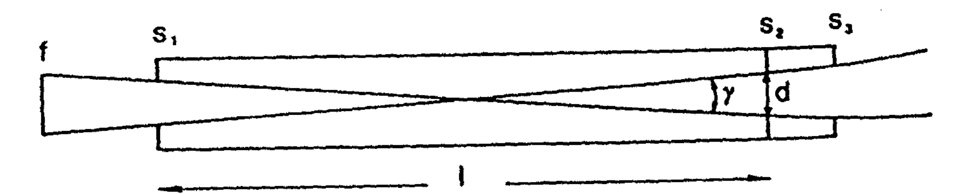
$$\tan \gamma/2 = \sin \gamma/2 = \gamma/2 = d/\ell$$

radians

$$\therefore \gamma = 2\left(d/\ell\right)$$

بالتعويض عن قيم d , ℓ بقيم معقولة 50 ، 0.5 mm مثلا نحصل على:

$$\gamma = 2 \times 0.5/50 = 2 \times 10^{-2} \text{ radians}$$



تذييل (٤)
APPENDIX 4

تعيين إحداثيات ميلر للنظام ثلاثى الميل
Indexing of triclinic substances

تفسـير شكل الحيـود للمواد ذات النظام ثلاثى الميل يتطلب تعـيين عدد سـتة ثوابت للوحدة البنائية؛ ولهذا يبدو ذلك فى غـاية الصعوبة إلا أنه يوجد عامل يجعل هذه المهمة أبسط من نظام المحـاور المتعامدة orthorhombic system؛ ذلك لأنه فى حالة النظام الأخـير يكون المطلوب تعـيين ثلاثة محـاور معينة إلا أنـه فى حالة النظام ثلاثى الميل تكون هذه المحاور لدرجة كبـيرة عشوائية arbitrary ، وبذلك تكون هناك فرصه أكـبر لمعرفة أحد المجـموعات الممكنة possible set وهذا هو أساس الطريقة التى وضعها إيتو Ito سنة ١٩٤٩ فقد اقترح اختيار ثلاثة خطوط تكون قيمة زوايا براج لها صغيرة مثل 100 ، 010، 001 ثم القيام بتعيـين إحداثيات ميلر لأزواج من الخطوط مثل 110 ، $0\bar{1}1$ بدلالة الثـلاثة انعكاسات الأولى وباسـتخـدام الخطوط الثلاثـة وعدد ثلاثة مجـموعـات من الأزواج يمكننا إيجاد الأبعـاد الست للشبـكة البلورية وبذلك يمكن تعيين إحداثيات ميلر لكل الخطوط فى شكل الحيود.

هذا، وقد اقترح إيتـو أنه يمكن معاملة أى شكل للحيود من مـسحوق بهذه الطريقة وأن أى تماثل أكـبر (أعلى) من النظام ثلاثى الميل سـيظهر فى العـلاقات بين أبعاد الوحـدة البنائية التى سـتعين، وقد وصـف إيتو طريقتـه على أنها تعتـمد على المعادلة:

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = h^2A + k^2B + \ell^2C + k\ell D + \ell hE + hkF$$

حيث تكون A ،B ،C ،D ،E ،F هى سـتـة ثوابت تعتمد على إحـداثيات الوحدة البنائية الست.

فـإذا اختـير خـطان على أنهمـا 100 ، 010 فـإن الخطين اللذين لهمـا إحداثيات 110 ، $1\bar{1}0$ لا بد أن تكون قيم $\sin^2 \theta$ لهما بحيث يكون مـتوسطهما مسـاويا لمجـموع $\sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010}$ وهذا هو الشرط الأسـاسى لتطبيق هذه الطريقة والخطوات يمكن شرحها فى المثال العملى التالى :

الجدول التالى يحتوى على الخمسة عشر خطا الأولى لعينة على شكل مسحوق والقيم الموضحة هى قيم $\sin^2\theta$ لهذه الخطوط :

a 0.0100	f 0.0310	n 0.0425
b 0.0165	g 0.0338	o 0.0437
c 0.0195	i 0.0384	q 0.0469
d 0.0223	j 0.0399	q 0.0500
e 0.0262	m 0.0420	r 0.0606

نبدأ باختيار a ، b على أنهما 1 0 0 ، 0 1 0، وبذلك يكون مجموع $\sin^2\theta_{100} + \sin^2\theta_{010}$ هو 0.0265 ويجب أن نبحث بعد ذلك عن قيم أخرى للمقدار $\sin^2\theta$ لها المجموع 0.0530 ونجد أنه يوجد زوجان آخران هما c، g (0.0533)، وكذلك d ، f (0.0583).

وحيث إن الطريقة تبدأ بحساب الخطوط a ، b ، c ، g فسنفترض أن الخط d هو 0 0 1، وبعد ذلك يجب أن نبحث عن أزواج من الخطوط لها المجموع 0.646 = (0100+.0223.) 2 وكذلك؛ 0.0776 = (0.0165+0.0223)2 وأزواج الخطوط التى تحقق هذا الشرط هى e ، i (0.0646)، وكذلك f، p (0.0779) وهكذا.

وهكذا إذا كانت هذه النتائج صحيحة فإننا سنكون قد عرفنا إحداثيات ميللر للخطوط التسعة الآتية: a, b, c, d, e, f, g, i, p، وكذلك أمكننا تعيين قيم الثوابت الستة كالآتى:

$$A = 0.0100 \qquad D = \frac{1}{2}\left(\sin^2\theta_p - \sin^2\theta_f\right) = 0.0080$$

$$B = 0.0165 \qquad E = \frac{1}{2}\left(\sin^2\theta_i - \sin^2\theta_e\right) = 0.0061$$

$$C = 0.0223 \qquad F = \frac{1}{2}\left(\sin^2\theta_g - \sin^2\theta_c\right) = 0.0072$$

وهذه القيم يجب أن تختبر على الخطوط الباقية والإحداثيات التالية أمكن الوصول إليها بطريقة التجربة والخطأ (الخط $1\bar{1}0$ أعطيت له قيمة للمقدار $\sin^2\theta$ أقل من تلك المعطاة للخط 0 1 1، وذلك لأن الزاوية γ زاوية منفرجة).

الخط	الإحداثيات h k ℓ	قيم $\sin^2\theta$ المحسوبة	المشاهدة عمليا
a	1 0 0	0.0100	0.0100
b	0 1 0	0.0165	0.0165
c	1 $\bar{1}$ 0	0.0193	0.0195
d	0 0 1	0.0223	0.0223
e	1 0 $\bar{1}$	0.0262	0.0262
f	0 1 $\bar{1}$	0.0308	0.0310
g	1 1 0	0.0337	0.0338
i	1 0 1	0.0384	0.0384
j	{ 1 $\bar{1}$ 1 { 2 0 0	{ 0.0397 { 0.0400	0.0399
m	1 1 $\bar{1}$	0.0419	0.0420
n	2 $\bar{1}$ 0	0.0421	0.0425
o	$\bar{1}$ 1 1	0.0435	0.0437
p	0 1 1	0.0468	0.0469
q	2 0 $\bar{1}$	0.0501	0.0500
r	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	0.0602	0.0606

وهذا الجدول يعطينا القيم الآتية لأبعاد الوحدة البنائية . .

$$a = 8.10 \;,\; b = 6.33 \;,\; c = 5.34\ \text{Å} \quad ;$$

$$\alpha = 99^\circ\, 17' \;,\; \beta = 98^\circ\, 57' \;,\; \gamma = 104^\circ\, 18'$$

وهذه المادة هى مادة سداسى مـيثيل البنزين حيث تكون أبعـاد الوحدة البنائية المعتادة :

$$a = 8.92 \;,\; b = 8.86 \;,\; c = 5.30\ \text{Å} \quad ;$$

$$\alpha = 44^\circ\, 27' \;,\; \beta = 116^\circ\, 43' \;,\; \gamma = 119^\circ\, 34'$$

والعلاقة بين المحاور الأخيرة والمحاور السابقة تعطى بالمصفوفة :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

تذييل (٥)
APPENDIX 5

مراكز الألوان Colour Centers

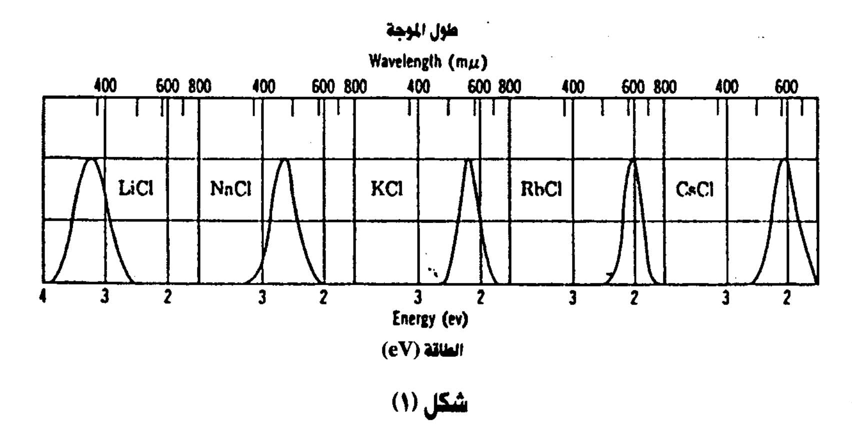
تكون بلورات الهاليدات القلوية النقية شفافة خلال المنطقة المرئية من الطيف حتى عند درجات الحرارة العالية حيث يزيد تركيز الفراغات فى الشبيكة البلورية التى تكون فى حالة اتزان، وفى الاستطاعة إكساب البلورات اللون بطرق مختلفة فمن الممكن أن تكتسب اللون بإدخال بعض الشوائب الكيميائية المناسبة مثل أيونات العناصر الانتقالية tranisition elements أى الأيونات التى تكون أملاحها ملونة طبيعيا فربما تكسب اللون لبلورات الهاليدات القلوية.

وقد كان معروفا أيضا أنه يمكن إكساب اللون للبلورات بإدخال زيادة من الأيونات الموجبة الشحنة (الكاتيونات cations) وذلك عن طريق التسخين للبلورات فى بخار من الأيونات القلوية ثم تبريدها تبريدا فجائيا فعندما تسخن بلورات كلوريد الصوديوم فى وجود بخار من الصوديوم فإن البلورات تكتسب لونا أصفر، كذلك بلورات كلوريد البوتاسيوم التى تتعرض للتسخين فى وجود بخار البوتاسيوم تكتسب لونا أحمر أرجوانيا (magenta) وفى الإمكان أيضا إكساب البلورات ألوانا بطرق أخرى مثل تعريضها للأشعة السينية أو أشعة جاما أو قذفها بالإلكترونات أو النيوترونات، كذلك باستخدام التحليل الكهربى electrolysis.

وعندما تكون البلورات ملونة توصف بأنها تحتوى على مراكز ألوان.

فمراكز الألوان إذن ما هى إلا عيوب فى الشبيكة البلورية تمتص الضوء وأبسط أنواع مراكز الألوان هى ما يسمى بمراكز F (F center) حيث إن F مشتقة من كلمة Farbe وهى تعنى اللون باللغة الألمانية ومراكز F تحدث غالبا بالتسخين فى وجود أبخرة قلوية أو بالتعريض لأشعة X (يوضح الشكل (١) أشرطة الامتصاص المصاحبة لمراكز F (F band) فى بعض الهاليدات القلوية) كما يوضح الجدول طاقة نطاقات الامتصاص F لبعض الهاليدات القلوية.

Li Cℓ	3.1	Cs cℓ	2.0	K Br	2.0
Na Cℓ	2.7	Li Br	2.7	Li F	5.0
K Cℓ	2.2	Na Br	2.0	Na F	3.6
Rb Cℓ	2.0	Rb Br	1.8	K F	2.7



شكل (١)

شكل (٢)

F centers F مراكز

حيث إنه من المعتـقد أن الذرات الزائدة فى بلورات الهاليدات القلوية تتـمركز فى المواقع الطبيعـية للأيونات القلوية، فإن ذلك لابد أن يؤدى إلى نشأة أمـاكن خالية فى مواقع الأيونات السالبة.

ووجود مكان خال فى شبيكة دورية يكون له تأثير كهروستاتيكى مماثل لوجود شحنة موجبة، الأمر الذى يجعل الإلكترون الذى يتحرك حول مكان خال لشحنة سالبة يشبه كميا ذرة أيدروجين.

ونحن نتعرَّف على مركز F بإلكترون منجذب لمكان خال لأيون سالب (شكل٢) والإلكترون يمكن أن يكون مصدره هو تأين ذرة قلوية عند دخولها إلى الشبيكة، وهذا النموذج وضعه بوير Boer ويوجد عدد من الحقائق تؤيد هذا التعريف بالمراكز F من بينها :

أ - أن نطاق الامتصاص F مميز للبلورة وليس للمعدن الموجود فى الأبخرة، أى أن نطاق الامتصاص (شريط الامتصاص) فى كلوريد البوتاسيوم هو نفس الشريط إذا كانت البلورة تعرضت للتسخين فى بخار البوتاسيوم أو الصوديوم.

ب- بإجراء تحليل كيماوى وجد أن البلورات التى اكتسبت ألوانا تحتوى على ذرات زائدة من ذرات المعدن القلوية، وهذه الزيادة تتراوح عادة بين 10^{16} إلى 10^{19} لكل سم٣. وقد وجد أيضا أن قيمة التكامل لشريط الامتصاصF تكون كميا مساوية لتلك القيمة المتوقعة نظريا على أساس معرفة الكمية الزائدة من المعدن القلوى.

جـ- أن البلورات الملونة تكون أقل كثافة من تلك غير الملونة، وهذا يتفق مع التصور البدائى أن إدخال الأماكن الخالية يجب أن يقلل من الكثافة وهذا التوافق مقبول ولكنه ليس حاسما تماما conclusive

د - أن البلورات التى تحتوى على مراكز F يمكن أن تفقد لونها بتعريضها لضوء يمتص فى الشرائط F والتعريض لأى جزء فى الشريط يمحو كل الشريط وهو يبرهن أن مراكز F فى أى بلورة تكون كلها متشابهة.

هـ- القابلية المغناطيسية الموجبة لمراكز F تكون نتيجة لمساهمة الحركة المغزلية لإلكترون واحد.

تذييل(٦)
APPENDIX 6

الإشعاع السينكروترونى
Synchrotron Radiation

يستخدم الإشعاع السينكروترونى على نطاق واسع فى علم البلورات الحديث، وفيما يلى نظرة عامة مختصرة عن هذه الأشعة وخواصها.

إذا تحركت دقيقة مشحونة (إلكترون أو بوزيترون أو بروتون) بسرعة v فى مجال مغناطيسى له مجال مغناطيسى تأثيرى B فى الاتجاه العمودى على المتجه B عندئذ تؤثر قوة على هذه الدقيقة قيمتها $F = \frac{q}{c}(v \times B)$.

حيث q هى الشحنة للدقيقة بوحدات جاوس ، c سرعة الضوء، ويكون اتجاه القوة F عموديا على كل من B ، v وهذه القوة تولد عجلة جذب مركزية تجعل الدقيقة تتحرك على امتداد المحيط فى مستوى عمودى على المتجه B.

وحسب قواعد الكهرومغناطيسية فإن الشحنة التى تتحرك على محيط يجب أن تشع طاقة كهرومغناطيسية على حساب طاقة الحركة المخزونة؛ ونتيجة لذلك يكون نصف قطر المسار (المدار) Trajectory هو :

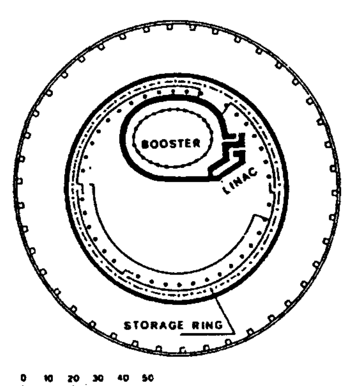
$$r = \frac{M\, v\, c}{q\, B}$$

حيث M هى كتلة الدقيقة.

وبذلك تقل السرعة v للدقيقة، وتصبح حركة الدقيقة فى المجال المغناطيسى تكوِّن حلزونا مستويا يتقارب ليتجمع عند مركز المحيط.

وإذا زودت الدقيقة المشحونة بطاقة أثناء حركتها فى المجال المغناطيسى، فإنه يمكن لها أن تعوِّض طاقة حركتها المفقودة فى الإشعاع الكهرومغناطيسى، وذلك يجعل الدقيقة مجبرة على أن تبقى فى مسار (trajectory) دائرى، وفى مثل هذه الحالة تكون الدقيقة المشحونة التى تُعجَّل باستمرار بعجلة فى المدى النسبى (relativistic) التى تتحرك فى مجال مغناطيسى منتظم دائما مصدرا لأشعة

كهـرومغنـاطيسـية تسـمى أشعـة سينكروترونيـة، والمعنى العريض لـهذه التـسمـية سينكروترون هى المعـجل الرنينى الدائرى للدقائق المشحـونة سواء الخفيف منهـا مثل الإلكترونات والبوزيترونات أو الثقيل منها مثل البروتونات والأيونات (شكل١).



شكل(١)

شكل توضيحى لطريقة تعجيل الإلكترونات فى المعجل linac (lineal accelerator)
ثم بعد ذلك فى المضخم Booster **(لاحظ مقياس الرسم)**

وطاقة الأشعة الكهرومغناطيسية التى تشع من دقيقة مشحونة متحركة فى مدار دائرى تعطى بالمعادلة:

$$p = \frac{2\,e^2\,c\,E^4}{3\,R^2\,(m_0c^2)^4} = \frac{2\,e^2\,c\,\gamma^4}{3\,R^2}$$

حيث p هى الطاقة المشعة فى وحدة الزمن، e وهى شحنة الدقيقة، c سرعة الضوء، E هى طاقة الدقيقة، m_0 هى كتلتها فى حالة السكون، R نصف قطر انحناء المسار (المدار)، وهذه المعادلة توضح الـسبب فى أن الطاقة المشعة من الدقـائق الثقيلة مثل البروتونات تكون منخفـضة جدا والكمية γ وهى النسبة بين الطاقة الكلية والطاقة السـاكنة تكون ذات أهميـة؛ لأن العلاقـة بينهـا وبين زاوية مخـروط الأشعـة تكون بالتقريب.

$$\Delta\psi \approx 1/\gamma$$

حيث $\Delta\psi$ هى زاوية الإشعاع بالتقدير الدائرى.

وتكون الطاقة الكلية المنبعثة بواسطة الحلقة هى حاصل ضرب الطاقة المنبعثة من

دقيقـة أثناء دورة واحدة فى عدد الدقائق ومقسـوما على زمن الدورة الكاملة ويمكن إثبات أن الطاقة الكلية هى:

$$P_{tot} = 26.6 \; E^3 \; B_i$$

حيث تقـاس طاقة الجزيئـات بوحدات GeV والمجال المغناطيسى B بوحدات التسلا، والتيار i بالأمبير والطاقة تعطى بوحدات kW؛ وبذلك نرى أن الطاقة تصبح متناسبة طرديا مع التيار فى حلقة التخزين storage ring والخاصية الهامة للإشعاعات المولدة بواسطة المغناطيسـيات المنحنية هو أن التـوزيع الطيفى يكون متـسع حيث يمكن توصيـفه كميـا بدلالة الفيض (Flux) الطيفى N وهو عدد الفـوتونات التى تشع فى وحدة الزمن فى عرض شريطى قيمته $\Delta\lambda/\lambda$ فى زاوية $d\theta$ ويعطى بالمعادلة :

$$N(h\nu) = 1.256 \times 10^7 \; \gamma \; G_i(y) \text{ photons } s^{-1} m \text{ rad}^{-1} \text{ mA}^{-1}$$

(0.1% band width)

حيث يكـون المعامل Gi (y) هو دالة تعـتمد عـلى الطاقة ويعـرّف المتغـير y كالآتى:

$$y = h\nu / E_c$$

وتكون E_c هى الطاقـة الحرجـة المصاحـبة لمجـال مغناطيـسى B الذى يعطى بالمعادلة:

$$E_c = 2.22 \quad E^3/R$$

حيث تـقاس E بوحدات R , GeV (نصف قطر الانحناء المغـناطيسى) بالمتـر ويمكن كتابة المعادلة السابقة كالآتى:

$$E_c = 0.665 \, E^2 \, B$$

حيث تقاس B بوحدات التسلا Tesla.

والمتغير الشائع الاستعمال المعتمد على الطاقة الحرجة للفوتون هى طول الموجة الحرج λ_c شكل (٢).

أى أن:

$$E_c = h\,\nu_c = hc/\lambda_c = 12.4/\lambda_c$$

حيث تقاس E_c بوحدات keV ، λ_c بالأنجستروم Å .

كمـا أنه من أهم خواص الإشعـاع السينكروترونى الشدة العـالية وشكل (٣) يوضح العلاقة بين شدة الأشعة المولدة بواسطة سـينكروترون إلكترونى وطول موجتها وبتضح كـيف أن الأشعة السينكروترونيـة استثنائيا لهـا طيف متصل، وشـدة الأشعة بطاقة قدرها 5 GeV تفوق الأشعـة المولدة بالطريقة التقليـدية بمقدار خمسـة أو ستة أضعاف وتغير الشدة فى المدى 0.5-2.5 Å يكون متواضع .

والخاصية الهامة الأخرى هو أن هذه الأشعة تكون مـستقطبة لدرجة كبيرة فهى مستقطبة كليا فى مستوى المدار ومسـتقطبة إلى حد كبير فى الاتجاه العمودى ويوضح شكل (٤) التوزيع الزاوى لشدة الأشعة السينكروترونية مع طول الموجة .

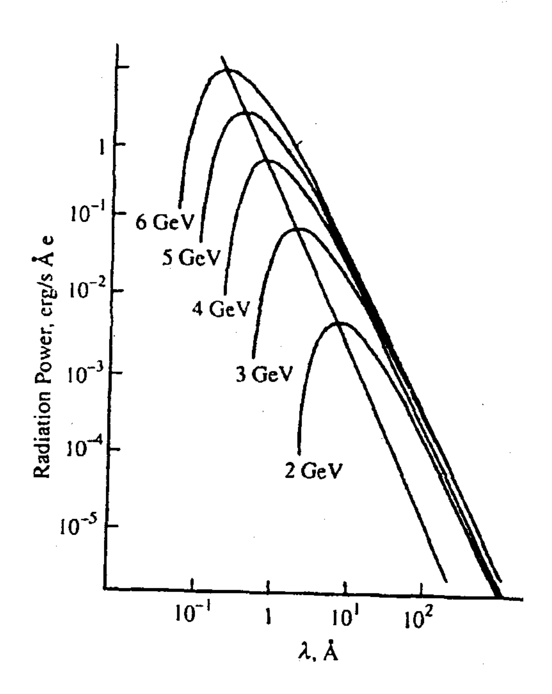
طول الموجة Å

طاقة الفوتون بوحدات (KeV)

طول الموجة الحرج موضح بأسهم

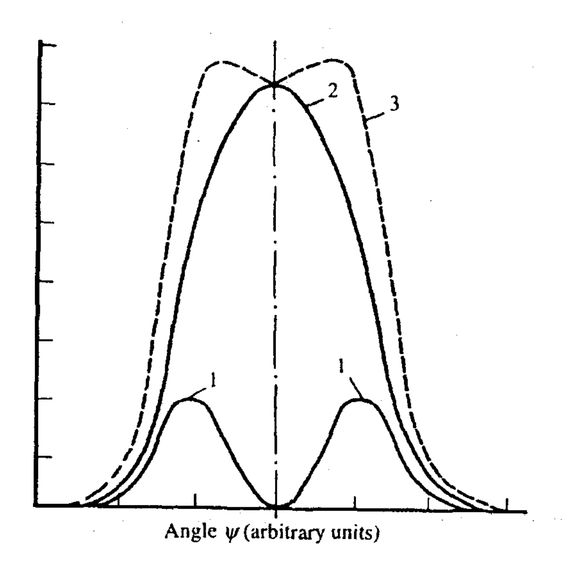
شكل (٢)

التوزيع الطيفى لعدة حلقات تخزين لاجهزة مختلفة بالعالم



شكل (٣)

اعتماد طاقة الاشعة السينكرونية على طول الموجة



شكل (٤)

التوزيع الزاوى لاشعة سينكرونية فى الاتجاه العمودى 1 والاتجاه الموازى 2 حيث يكون 3 مجموعهما

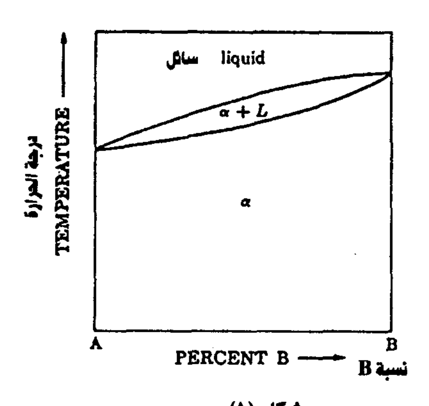
تذييل(٧)
APPENDIX 7

تعيين الشكل البيانى الطورى
Phase-diagram determination

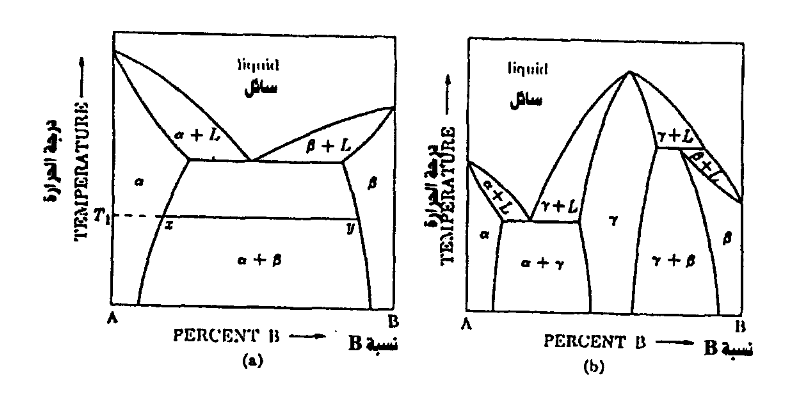
إن أى سبيكة ما هى إلا اتحاد بين اثنين أو أكثر من المعادن أو بين مادة معدنية وأخرى غير معدنية وهى ربما تتكون من صورة وحيدة أو من خليط من عدة صور وهذه الصور المختلفة ربما تكون من أنواع متعددة (مختلفة) معتمدة فقط على تكوين السبيكة ودرجة الحرارة بافتراض أن السبيكة تكون فى حالة اتزان equilibrium والتغيرات فى تكوين السبيكة يمكن توضيحها بواسطة شكل بيانى طورى وهو أيضا يسمى شكل اتزان بيانى equilibrium diaqram وكثير من الأشكال البيانية الطورية أمكن الوصول إليها بطريقتين هما طريقة التحليل الحرارى والفحص الميكروسكوبى، وطريقة حيود الأشعة السينية تساعد هذه الطرق القديمة بشكل كبير وتعطينا الطريقة الوحيدة للتعرف على التركيب البلورى للصور (الأطوار) المختلفة.

ومفتاح التعرف على شكل الحيود للسبائك يرتكز على حقيقة أن كل طور يعطى شكل الحيود الخاص به غير معتمدا على وجود أو غياب الصور الأخرى (الأطوار الأخرى). الآن نفترض أن معدنين A، B (على سبيل المثال) يمكن أن يذاب أحدهما فى الآخر كلية. وهما فى الحالة الصلبة (شكل ١) والطور الصلب α المسمى المحلول الصلب المستمر هو من النوع الذى يمكن استبداله، فهو يختلف فى تكوينه وليس فى تركيبه البلورى من المعدن النقى A إلى المعدن النقى B الذى يكون بالضرورة له نفس التركيب البلورى وطول الوحدة البنائية للمحلول الصلب α هو الآخر يختلف بإطراد من ذلك الخاص بالمعدن النقى A إلى المعدن النقى B، وحيث إن كل السبائك فى منظومة (system) من هذا النوع تكون متكونة من نفس الطور المفرد فإن شكل الحيود لها يبدو متشابه ويكون التأثير الوحيد للتغيير فى المكوِّن (composition) هو عبارة عن إزاحة الأماكن لخطوط الحيود متوافقة مع التغير فى أبعاد الوحدة البنائية.

والأكثر شيوعا فى الحدوث هو أن المعدنين B,A يكونان فقط متوسطى الذوبان فى الحالة الـصلبة (partially soluble) والإضافة الأولى لـلمعدن B إلى المعدن A تكوِّن محلول صلب فى الشـبيكة A التى ربما تنتشـر أو تتمدد (expand) أو تنكمش كنتيـجة لذلك اعتـمادا على الأحـجام النسبـية للذرات B,A ونوع المحلول الصلب المتكوِّن (هل هو من النوع الإحلالى substitutional أو من النوع الذى يأخذ أوضاع زائده بين الذرات intesrtitial) شكل (٢).



شكل (١)
الشكل البيانى الطورى لمعدنين يوضح زوبان صلب تام



شكل(٢)
شكل طورى يوضح
(أ) ذوبان صلب غير تام
(ب) ذوبان صلب غير تام بجانب تكوين طور متوسط

وفى هذه الحالة تدعى المحاليل الصلبة α، β بالمحاليل الصلبة الأولية .

كما يمكن أن يكون الطور الثانى الذى يظهر ليس له علاقة بالمحاليل الصلبة الغنية بالمعدن B كما هو واضح بالشكل (٢) وفى هذه الحالة يكون تأثير حالة فوق التشبع للمعدن B بالمعدن α هو ترسيب طور يرمز له بالرمز γ وهذا الطور يسمى المحلول الصلب المتوسط intermediate أو الطور المتوسط وهو عادة يكون له تركيب بللورى مختلف تماما عن ذلك الخاص بكل من α أو β.

وتعين الشكل البيانى الطورى باستخدام الأشعة السينية يبدأ عادة بتعيين الاتزان عند درجة حرارة الغرفة وتكون الخطوة الأولى هى إعداد مجموعة من السبائك وذلك عن طريق عملية الصهر والتجميد وبعد ذلك تحضر العينة على شكل مسحوق بعملية الطحن، ثم تخمر العينات حتى تصبح خالية من الإجهادات وتكون صالحة لفحصها بالأشعة السينية، بعد ذلك يمكن فحص العينة فى درجات حرارة أعلى بوضعها فى أنابيب من السيليكا واستخدام كاميرات تعمل فى درجات الحرارة العالية أو جهاز حيود الأشعة السينية.

المحاليل الصلبة : Solid solutions

نظرا لأن ذوبان المواد الصلبة فى بعضها البعض بدرجة كبيرة أو صغيرة هو شىء معتاد بين المعادن فإننا سنترك هذا الموضوع لندرس كيف يمكن التفرقة بين الأنواع المختلفة للمحاليل الصلبة عمليا فبصرف النظر عن مكان المحاليل الصلبة فى الرسم البيانى للأطوار phase- diagram فأى من هذه المحاليل يمكن أن يصنف على أنه أحد الأنواع الآتية فقط على أساس تركيبها البلورى.

١- بيفرجى (واقع بين فرجتين) interstitial

٢- استبدالى أو استعاضى substitutional

فالمحلول الصلب البيفرجى للمعدن B فى A يتوقع حدوثه فقط عندما تكون الذرة B صغيرة بالمقارنة بالذرة A. فيمكنها الدخول فى المسافات البينية لشبيكة المعدن A بدون إحداث تشوه كبير، وتبعا لذلك فإن المحاليل الصلبة من هذا النوع ذات الأهمية هى فقط التى تتكون من أحد المعادن وأحد العناصر مثل الكربون أو

النتـــروچين أو الأيدروچين أو البـــورون وكل منهـــا يبلغ حـجـم ذراته أقل من 2 أنجشتروم.

فالإضافـة من المعدن B إلى المعدن A فى هذا النوع يكون دائمـا مصـحوبا بزيادة فى حجم الوحدة البنائيـة. إذا كان المعدن A مكعبى الشكل فإن طول الوحدة البنائية a سيزداد وإذا كان a غيـر مكعبى الشكل فإن أحـد محاور الوحـدة البنائية يمكن أن يزداد بينمـا يقل المحور الآخر طالما أن هذا التـغيـر يؤدى إلى زيادة حجم الوحـدة (شكل٣) وفى مـثل هذا النوع من المحـاليل الصلبة تـكون قيـمـة الكثافـة مساوية..

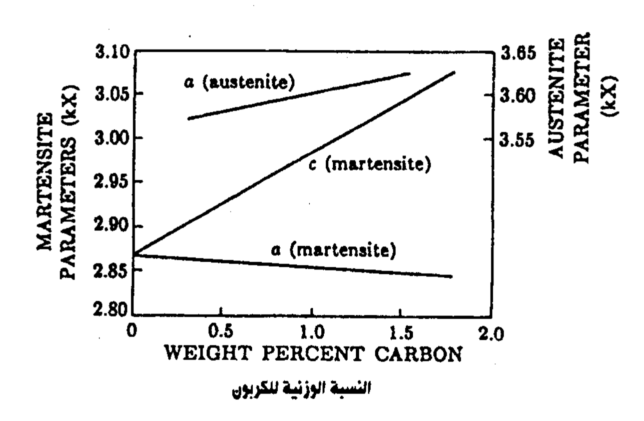
$$\rho = \frac{1.66042 \sum A}{V} \qquad (1)$$

حيث A هى :

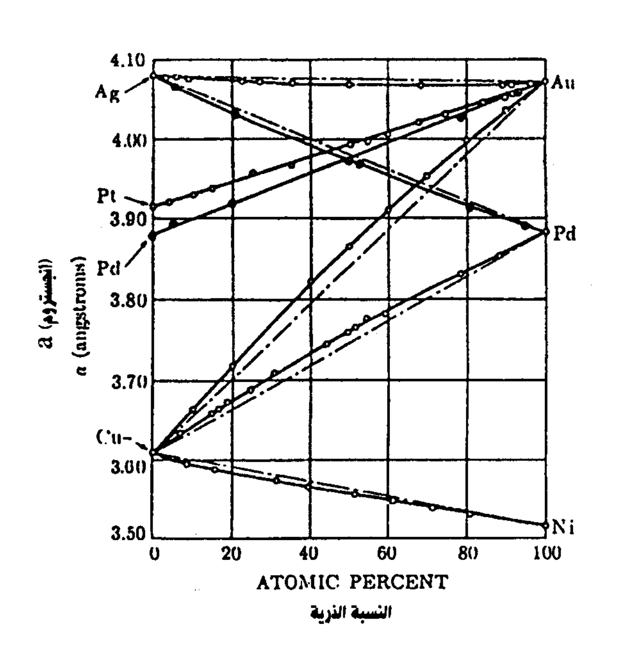
$$\sum A = n_s A_s + n_i A_i \qquad (2)$$

حيث n_s ، n_i هى أعداد ذرات المادة المذيبة والمادة المذابـة بالترتيب فى الوحدة البنائية، A_s ، A_i هما الوزن الذرى للمادة المذيبـة والمذابة بالترتيب، ويجب ملاحظة أن قيمة n_s تكون أعداد صحيحة، وهى غيـر معتمدة على تركيز الذرات المذابة وأن n_i هى بطبيعتها نسبة صغـيرة من الواحد الصحيح، وتكوين محلول صلب عشوائى بطريقة الاسـتبدال من A,B ربما يصاحـبه زيادة أو نقص فى حجم الوحـدة البنائية، وذلك يتوقف على مـا إذا كانت الذرة B تكبر فى الحجـم أو تصغر عن الذرة A. ففى المحلول الصلب المسـتمر continuous solid solution للأملاح الأيونيـة مثل KCℓ - KBr تكون أبعاد الشـبيكة البلورية للمحلول مـتناسبة مع نسـبة ذرات المذاب الموجود. وهذه العلاقة المسمـاة قانون فيجارد Vegard's law لا تتَّبع بدقة فى حالة المحاليل الصلبة المعدنية ،وفى الحقيقة لا يوجد سبب يجعلها يجب أن تكون كذلك.

شكل (٤) يوضح كـلا من الابتعـاد (deviation) عن الموجب والسـالب من قانـون فيـجارد بين المحـاليل الصلبة من المعـادن المكعـبة، وقد وجـدت انحـرافات deviations فى المحاليل السداسية متلاصقة الرص أكبر من سابقتها.



شكل (٣)



شكل (٤)

ابعاد الوحدة البنائية لمحاليل صلبة متصلة مقارنة بالخط التابع لقانون Vegard (-•-•-)

وفى المحاليل الصلبة المتوسطة والطرفية ربما تتـغير أبعاد الوحدة البنائية خطيا مع النسبـة الذرية للمادة المذابة solute وعندمـا يكون التغـير خطيـا يكون المتغـير الذى نحصـل عليه بمد الخط المسـتقيـم إلى ١٠٠٪ مادة مذابـة لا يكون فى العادة خـاصا بحجم الذرة الذى نحـصل عليه من المتـغير الخـاص بالمادة المذابة النقيـة حتى لو أننا أخذنا فى الاعـتبار احتـمال التغـير الممكن حدوثه فى عـدد التوافق coordination number.

وتكون كثافة المحلول الصلب ذو الاحلال العشوائى random substitutional solid solution معطاة بالمعادلة (1) السابقة باعتبار أن:

$$\sum A = n_{solvent}\, A_{solvent} + n_{solute}\, A_{solute} \qquad (3)$$

حيث n هو عـدد الذرات فى الوحـدة البنائيـة ، A هو الوزن الذرى ولكن الكمية $(n_{solvent} + n_{solute})$ هنا هى كمـية (عدد صـحيح) ثابتـة وهو العدد الكلى للذرات فى الوحدة البنائية .

ويمكن الوصول لمعرفة إذا كان السائل بيفرجى أو استبدالى بتعيين ما إذا كانت الكثافـة المحسوبة من قيـاسات حيود والأشـعة السينية حـسب المعادلة (2) أو حسب المعادلة (3) هى التى تتفق مع الكثافة المقاسة عمليا.



تذييل (٨)
APPENDIX 8

كيفية تعيين الإشارات للانعكاسات لأحد المركبات التى تحتوى على مركز تماثل بالطريقة المباشرة Direct method.

المادة: چامين Jamine

المجموعة الفراغية: $P\bar{1}$

مواقع التكافؤ: x, y, z ؛ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

$$F(h\,k\,\ell) = F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{\ell}) \neq F(\bar{h}\,k\,\ell)$$
$$\neq F(h\,\bar{k}\,\ell) \neq F(h\,k\,\bar{\ell})$$

تعيين الإشارات اللازمة لتحديد المركز:

1	$\bar{1}$	$\bar{7}$	+
2	1	4	+
3	5	2	+

بعض الرموز المفترضة لبعض الانعكاسات..

0	2	10	a	0	1	9	c	0	2	$\bar{2}$	g
3	6	1	b	1	$\bar{9}$	2	d				

تطبيق المعادلة (8-35)

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
a	$2\ \bar{1}\ \bar{6}$	a	$0\ \bar{2}\ 1\bar{0}$	+	$2\ 1\ 4$	(1)
+	$1\ 2\ 11$	+	$\bar{1}\ 1\ 7$	+	$2\ 1\ 4$	(2)
+	$1\ 4\ \bar{2}$	+	$3\ 5\ 2$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{4}$	(3)
+	$4\ 4\ \bar{5}$	+	$3\ 5\ 2$	+	$1\ \bar{1}\ \bar{7}$	(4)
+	$2\ 3\ \bar{9}$	+	$1\ 4\ \bar{2}$	+	$1\ \bar{1}\ \bar{7}$	(5)
a	$3\ 3\ \bar{8}$	a	$0\ \bar{2}\ \overline{10}$	+	$3\ 5\ 2$	(6)
a	$3\ 3\ \bar{8}$	+	$1\ 4\ \bar{2}$	a	$2\ \bar{1}\ \bar{6}$	
a	$1\ 2\ \overline{12}$	a	$0\ \bar{2}\ \overline{10}$	+	$1\ 4\ \bar{2}$	(7)
a	$1\ 1\ 3$	a	$0\ 2\ 10$	+	$1\ \bar{1}\ \bar{7}$	(8)
a	$1\ 1\ 3$	a	$\bar{3}\ \bar{3}\ 8$	+	$4\ 4\ \bar{5}$	
a	$1\ 1\ 3$	a	$\bar{1}\ \bar{2}\ 12$	+	$2\ 3\ \bar{9}$	
b	$4\ 5\ \bar{6}$	+	$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{7}$	b	$3\ 6\ 1$	(9)
b	$2\ 4\ \overline{10}$	b	$4\ 5\ 6$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{4}$	(10)
b	$2\ 4\ \overline{10}$	+	$\bar{1}\ \bar{2}\ \overline{11}$	b	$3\ 6\ 1$	
b	$1\ 5\ \bar{3}$	+	$\bar{1}\ 1\ 7$	b	$2\ 4\ \overline{10}$	(11)
b	$1\ 5\ \bar{3}$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{4}$	b	$3\ 6\ 1$	
c	$3\ 6\ 11$	+	$3\ 5\ 2$	c	$0\ 1\ 9$	(12)
c	$2\ 0\ \bar{5}$	+	$2\ 1\ 4$	c	$0\ \bar{1}\ \bar{9}$	(13)
c	$1\ 5\ 7$	c	$\bar{2}\ 0\ 5$	+	$3\ 5\ 2$	(14)
c	$1\ 5\ 7$	+	$1\ 4\ \bar{2}$	c	$0\ 1\ 9$	
c	$1\ 5\ 7$	c	$3\ 6\ 11$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ 4$	
c	$1\ \bar{2}\ \overline{16}$	c	$3\ 0\ \bar{5}$	+	$\bar{1}\ \bar{2}\ \overline{11}$	(15)
c	$1\ \bar{2}\ \overline{16}$	+	$4\ 4\ \bar{5}$	c	$\bar{3}\ \bar{6}\ \overline{11}$	
c	$1\ \bar{2}\ \overline{16}$	+	$2\ 3\ \bar{9}$	c	$\bar{1}\ \bar{5}\ \bar{7}$	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
ac	1 0 $\bar{6}$	c	1 $\bar{2}$ $\overline{16}$	a	0 2 10	(16)
ac	1 0 $\bar{6}$	c	0 $\bar{1}$ $\bar{9}$	a	1 1 3	
ac	1 1 10	+	2 1 4	ac	$\bar{1}$ 0 6	(17)
ac	1 1 10	c	$\bar{1}$ 2 16	a	2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	
ac	3 4 1	ac	$\bar{1}$ 0 6	+	4 4 $\bar{5}$	(18)
ac	3 4 1	a	2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	c	1 5 7	
ac	3 4 1	ac	1 1 10	+	2 3 $\bar{9}$	
abc	3 5 0	ac	$\bar{1}$ 0 6	b	4 5 $\bar{6}$	(19)
abc	3 5 0	b	2 4 $\overline{10}$	ac	1 1 10	
ac	2 4 $\bar{8}$	ac	1 0 $\bar{6}$	+	1 4 $\bar{2}$	(20)
ac	2 4 $\bar{8}$	+	3 5 2	ac	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\overline{10}$	
ac	2 5 8	ac	1 1 10	+	1 4 $\bar{2}$	(21)
ac	2 5 8	a	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$	c	3 6 11	
ac	2 5 8	+	$\bar{1}$ 1 7	ac	3 4 1	
ac	4 8 $\bar{1}$	+	2 3 $\bar{9}$	ac	2 5 8	(22)
ac	4 8 $\bar{1}$	ac	3 4 1	+	1 4 $\bar{2}$	
ac	4 8 $\bar{1}$	a	3 3 $\bar{8}$	c	1 5 7	
ac	4 8 $\bar{1}$	a	1 2 $\overline{12}$	c	3 6 11	
bc	1 6 6	abc	3 5 0	a	$\bar{2}$ 1 6	(23)
bc	1 6 6	c	$\bar{2}$ 0 5	b	3 6 1	
b	1 0 $\bar{8}$	abc	3 5 0	ac	$\bar{2}$ $\bar{5}$ $\bar{8}$	(24)
b	1 0 $\bar{8}$	+	$\bar{1}$ $\bar{4}$ 2	b	2 4 $\overline{10}$	
b	1 0 $\bar{8}$	+	$\bar{3}$ $\bar{5}$ $\bar{2}$	b	4 5 $\bar{6}$	
bd	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$	b	2 4 $\overline{10}$	d	1 $\bar{9}$ 2	(25)
acd	0 10 8	abc	3 5 0	bd	$\bar{3}$ 5 8	(26)
acd	0 10 8	ac	1 1 10	d	$\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bd	$4\ \bar{3}\ 3$	+	$1\ 2\ 11$	bd	$3\ \bar{5}\ \bar{8}$	(27)
bd	$4\ \bar{3}\ 3$	d	$1\ \bar{9}\ 2$	b	$3\ 6\ 1$	
bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	bd	$3\ \bar{5}\ \bar{8}$	+	$\bar{1}\ 1\ \bar{1}$	(28)
bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	b	$1\ 5\ \bar{3}$	d	$1\ \bar{9}\ 2$	
bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{4}$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	
d	$1\ 10\ 2$	acd	$1\ 10\ 8$	ac	$1\ 0\ \bar{6}$	(29)
d	$1\ 10\ 2$	+	$2\ 1\ 4$	d	$\bar{1}\ 9\ \bar{2}$	
d	$1\ 10\ 2$	bd	$\bar{2}\ 4\ 1$	b	$3\ 6\ 1$	
d	$2\ \bar{5}\ 0$	b	$\bar{1}\ 0\ 8$	bd	$3\ \bar{5}\ \bar{8}$	(30)
d	$2\ \bar{5}\ 0$	+	$1\ 4\ \bar{2}$	d	$1\ \bar{9}\ 2$	
d	$2\ \bar{5}\ 0$	+	$3\ 5\ 2$	d	$\bar{1}\ \overline{10}\ \bar{2}$	
abcd	$3\ \bar{4}\ \bar{7}$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	ac	$1\ 0\ \bar{6}$	(31)
abcd	$3\ \bar{4}\ \bar{7}$	b	$3\ 6\ 1$	acd	$0\ \overline{10}\ \bar{8}$	
abd	$4\ \bar{5}\ \bar{7}$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	a	$0\ \bar{2}\ \overline{10}$	(32)
abd	$4\ \bar{5}\ \bar{7}$	a	$2\ \bar{1}\ \bar{6}$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	
bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	abcd	$2\ \bar{4}\ \bar{7}$	a	$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{3}$	(33)
bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	c	$0\ \bar{1}\ \bar{9}$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	
abcd	$1\ 8\ 2$	abcd	$3\ 4\ 7$	+	$4\ 4\ \bar{5}$	(34)
abcd	$1\ 8\ 2$	a	$3\ 3\ \bar{8}$	bcd	$\bar{2}\ 5\ 10$	
abd	$2\ \bar{2}\ 9$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	a	$\bar{2}\ 1\ 6$	(35)
abd	$2\ \bar{2}\ 9$	a	$0\ 2\ 10$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	
abd	$2\ \bar{2}\ 9$	c	$3\ 6\ 11$	abcd	$\bar{1}\ \bar{8}\ \bar{2}$	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bcd	$4\ \bar{4}\ \bar{6}$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	c	$0\ \bar{1}\ \bar{9}$	(36)
bcd	$4\ \bar{4}\ \bar{6}$	c	$2\ 0\ \bar{5}$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	
bcd	$4\ \bar{4}\ \bar{6}$	+	$2\ 1\ 4$	bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	
abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	a	$\bar{3}\ \bar{3}\ 8$	bcd	$4\ \bar{4}\ \bar{6}$	(37)
abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	abd	$2\ \bar{2}\ 9$	c	$\bar{1}\ 5\ \bar{7}$	
abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	abcd	$\bar{1}\ \bar{8}\ \bar{2}$	+	$2\ 1\ 4$	
abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	a	$\bar{1}\ \bar{2}\ 12$	bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	
abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	+	$\bar{2}\ \bar{3}\ 9$	abcd	$3\ \bar{4}\ \bar{7}$	
abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	ac	$\bar{3}\ 4\ \bar{1}$	
bd	$3\ \bar{2}\ 10$	c	$\bar{1}\ 2\ 16$	bcd	$4\ \bar{4}\ 6$	(38)
bd	$3\ \bar{2}\ 10$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	+	$\bar{1}\ 1\ 7$	
bd	$3\ \bar{2}\ 10$	abcd	$1\ \bar{7}\ 2$	ac	$2\ 5\ 8$	
bd	$3\ \bar{2}\ 10$	+	$11\ 2\ 11$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	
abd	$3\ \bar{4}\ 0$	ac	$\bar{1}\ 0\ 6$	bcd	$4\ \bar{4}\ \bar{6}$	(39)
abd	$3\ \bar{4}\ 0$	bd	$3\ \bar{2}\ 10$	a	$0\ \bar{2}\ \overline{10}$	
abd	$3\ \bar{4}\ 0$	+	$\bar{1}\ 1\ 7$	abd	$4\ \bar{5}\ \bar{7}$	
abd	$3\ \bar{4}\ 0$	a	$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{3}$	bd	$4\ \bar{3}\ 3$	
abd	$2\ \bar{4}\ 0$	ac	$1\ 1\ 10$	bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	
ab	$4\ 6\ 2$	acd	$0\ 10\ 8$	bcd	$4\ \bar{4}\ \bar{6}$	(40)
ab	$4\ 6\ 2$	d	$1\ 10\ 2$	abd	$3\ \bar{4}\ 0$	
ab	$2\ 5\ \bar{2}$	d	$\bar{1}\ 9\ \bar{2}$	abd	$3\ \bar{4}\ 0$	(41)
ab	$2\ 5\ \bar{2}$	a	$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{3}$	b	$3\ 6\ 1$	
ab	$2\ 5\ \bar{2}$	ab	$4\ 6\ 2$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{4}$	
ab	$2\ 5\ \bar{2}$	acd	$0\ 10\ 8$	bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
b	1 3 10	a	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 12	ab	2 5 $\bar{2}$	(42)
b	1 3 10	bd	3 $\bar{2}$ 10	d	$\bar{2}$ 5 0	
b	1 3 10	+	$\bar{2}$ $\bar{3}$ 9	b	3 6 1	
b	1 3 10	ab	4 6 2	a	$\bar{3}$ $\bar{3}$ 8	
b	1 3 10	acd	0 10 8	abcd	1 $\bar{7}$ 2	
b	2 7 8	+	1 4 $\bar{2}$	b	1 3 10	(43)
b	2 7 8	d	$\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	bd	3 $\bar{2}$ 10	
b	2 7 8	a	$\bar{2}$ 1 6	ab	4 6 2	
b	2 7 8	a	0 2 10	ab	2 5 $\bar{2}$	
b	2 7 8	+	$\bar{1}$ 1 7	b	3 6 1	
b	2 7 8	b	1 5 $\bar{3}$	+	1 2 11	
a	3 1 5	b	$\bar{1}$ $\bar{5}$ 3	ab	4 6 2	(44)
a	3 1 5	c	2 0 $\bar{5}$	ac	1 1 10	
a	3 1 5	a	2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	+	1 2 11	
bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	bd	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$	+	$\bar{1}$ $\bar{4}$ 2	(45)
bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	d	1 $\bar{9}$ 2	b	1 0 $\bar{8}$	
ad	4 $\bar{4}$ $\bar{8}$	ab	2 5 $\bar{2}$	bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	(46)
ad	4 $\bar{4}$ $\bar{8}$	abd	3 $\bar{4}$ 0	b	1 0 $\bar{8}$	
bcd	3 $\bar{4}$ 1	c	1 5 7	bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	(47)
bcd	3 $\bar{4}$ 1	bd	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$	c	0 1 9	
bcd	2 $\bar{8}$ 3	+	$\bar{1}$ $\bar{4}$ 2	bcd	3 $\bar{4}$ 1	(48)
bcd	2 $\bar{8}$ 3	c	0 1 9	bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	
bc	1 1 1	bcd	3 $\bar{4}$ 1	d	$\bar{2}$ 5 0	(49)
bc	1 1 1	d	$\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	bcd	2 $\bar{8}$ 3	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bc	3 2 5	bc	1 1 1	+	2 1 4	(50)
bc	3 2 5	d	1 10 2	bcd	2 $\bar{8}$ 3	
cd	3 2 5	bc	1 6 6	bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	
		$\therefore$ b = d				
abc	4 4 $\bar{7}$	a	3 3 $\bar{8}$	bc	1 1 1	(51)
abc	4 4 $\bar{7}$	+	1 $\bar{1}$ 7	abc	3 5 0	
abc	4 4 $\bar{7}$	b	1 0 $\bar{8}$	ac	3 4 1	
bc	2 5 $\bar{1}$	a	$\bar{2}$ 1 6	abc	4 4 $\bar{7}$	(52)
bc	2 5 $\bar{1}$	b	4 5 $\bar{6}$	c	$\bar{2}$ 0 5	
bc	2 5 $\bar{1}$	d	1 9 $\bar{2}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	
c	0 2 9	bc	$\bar{2}$ $\bar{5}$ 1	b	2 7 8	(53)
c	0 2 9	bcd	$\bar{3}$ 4 $\bar{1}$	bd	3 $\bar{2}$ 10	
c	0 2 9	ab	4 6 2	abc	$\bar{4}$ $\bar{4}$ 7	
c	0 2 9	bc	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	b	1 3 10	
c	1 6 7	c	0 2 9	+	1 4 $\bar{2}$	(54)
c	1 6 7	bcd	$\bar{2}$ 8 $\bar{3}$	bd	3 $\bar{2}$ 10	
c	1 6 7	bc	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	b	2 7 8	
cd	1 $\overline{11}$ $\bar{7}$	bcd	2 $\bar{8}$ 3	b	$\bar{1}$ $\bar{3}$ $\overline{10}$	(55)
cd	1 $\overline{11}$ $\bar{7}$	d	1 $\bar{9}$ 2	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	
cd	1 $\overline{11}$ $\bar{7}$	c	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$	d	2 $\bar{5}$ 0	
cd	1 $\overline{11}$ $\bar{7}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	b	$\bar{2}$ $\bar{7}$ $\bar{8}$	
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	+	1 $\bar{1}$ $\bar{7}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	(56)
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	cd	1 $\overline{11}$ $\bar{7}$	b	3 6 1	
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	bcd	2 $\bar{8}$ 3	+	2 3 $\bar{9}$	
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	bd	4 $\bar{3}$ 3	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bc	$2\ 0\ \bar{6}$	d	$\bar{2}\ 5\ 0$	bcd	$4\ \bar{5}\ \bar{6}$	(57)
bc	$2\ 0\ \bar{6}$	c	$\bar{1}\ \bar{6}\ \bar{7}$	b	$3\ 6\ 1$	
bc	$2\ 0\ \bar{6}$	bc	$1\ 1\ 1$	+	$1\ \bar{1}\ \bar{7}$	
abc	$1\ \bar{1}\ 9$	a	$0\ \bar{2}\ \overline{10}$	bc	$1\ 1\ 1$	(58)
abc	$1\ \bar{1}\ 9$	bc	$2\ 0\ \bar{6}$	a	$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{3}$	
abc	$1\ \bar{1}\ 9$	+	$\bar{3}\ \bar{5}\ \bar{2}$	abc	$4\ 4\ \bar{7}$	
abc	$1\ \bar{1}\ 9$	ab	$2\ 5\ \bar{2}$	c	$\bar{1}\ \bar{6}\ \bar{7}$	
bcd	$2\ \bar{6}\ \overline{10}$	cd	$1\ \overline{11}\ \bar{7}$	b	$1\ 5\ \bar{3}$	(59)
bcd	$2\ \bar{6}\ \overline{10}$	bcd	$4\ \bar{5}\ \bar{6}$	+	$\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{4}$	
bcd	$2\ \bar{6}\ \overline{10}$	+	$\bar{1}\ \bar{2}\ \overline{11}$	bcd	$3\ \bar{4}\ 1$	
bcd	$2\ \bar{6}\ \overline{10}$	c	$0\ \bar{2}\ \bar{9}$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	
c	$0\ 4\ \bar{4}$	b	$2\ 4\ \overline{10}$	bc	$\bar{2}\ 0\ 6$	(60)
c	$0\ 4\ \bar{4}$	b	$1\ 5\ \bar{3}$	bc	$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$	
bcd	$0\ 4\ \bar{4}$	bc	$\bar{1}\ \bar{6}\ \bar{6}$	d	$1\ 10\ 2$	
c	$0\ 4\ \bar{4}$	bd	$2\ \bar{4}\ \bar{1}$	bcd	$\bar{2}\ 8\ \bar{3}$	
c	$0\ 4\ \bar{4}$	bd	$\bar{2}\ 9\ 6$	bcd	$2\ \bar{5}\ \overline{10}$	
c	$0\ 4\ \bar{4}$	+	$\bar{1}\ \bar{2}\ \overline{11}$	c	$1\ 6\ 7$	
	∴ bd = +					
ab	$4\ 5\ 2$	acd	$0\ 10\ 8$	bcd	$4\ \bar{5}\ \bar{6}$	(61)
ab	$4\ 5\ 2$	bc	$2\ 0\ \bar{6}$	ac	$2\ 5\ 8$	
ab	$4\ 5\ 2$	abc	$1\ \bar{1}\ \bar{9}$	c	$3\ 6\ 11$	
ab	$4\ 5\ 2$	bc	$1\ 1\ 1$	ac	$3\ 4\ 1$	
ab	$4\ 5\ 2$	c	$0\ 1\ 9$	abc	$4\ 4\ \bar{7}$	
c	$2\ \bar{1}\ \bar{5}$	c	$0\ \bar{4}\ 4$	+	$2\ 3\ \bar{9}$	(62)
c	$2\ \bar{1}\ \bar{5}$	d	$1\ 10\ 2$	cd	$1\ \overline{11}\ \bar{7}$	
c	$2\ \bar{1}\ \bar{5}$	ab	$\bar{2}\ \bar{5}\ 2$	abc	$4\ 4\ \bar{7}$	

$S(F_{hk\ell})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	bd	$\bar{2}$ 4 1	bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	+	2 1 4	
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	c	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$	+	3 5 2	
a	3 0 5	ac	3 4 1	c	0 $\bar{4}$ 4	(63)
a	3 0 5	ab	4 5 2	b	$\bar{1}$ $\bar{5}$ 3	
a	3 0 5	bcd	2 $\bar{8}$ 3	abcd	1 8 2	
a	3 0 5	c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	ac	1 1 10	

تذييل(٩)
APPENDIX 9

المسقط الاستيروجرافى(المجسامى)
stereographic projection

استخـدم المسقط الاستيروجرافى فى رسم مـا يسمى بالشكل القطبى للبلورة وذلك للتعرف على التـركيب النسيجى للمعادن التى وجـد أنها لا بد وأن تعانى من وجود اتجاه مـفضل للبلورات بها، وقد اسـتخدم المسقط الاستـيروجرافى فى بادئ الأمر لدراسة الشكل الهندسى للبلورات حيث إنه مُشتق من المسقط الكروى.

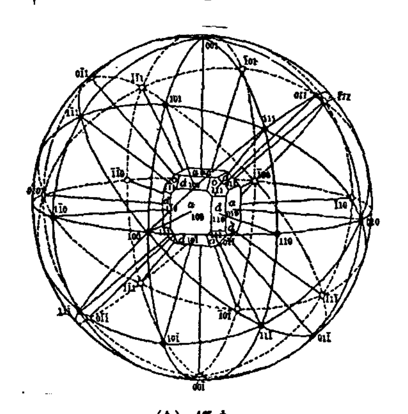
لإعداد المسقط الكروى للبـلـورة نفترض البلورة وقد وضعت فى مـركز كرة شفافة فارغة بحيث ينطبق كل من مركز البلورة ومركز الدائرة على بعضه البعض ثم ترسم أعمدة من هذا المـركز الموحد على كل وجه من أوجه البلـورة التى تُمد بعد ذلك لتـقطع سطح الكرة فى نقـاط تسمى أقطاب الأوجـه وهى التى تكوِّن المسـقط الاستيروجرافى.

وأحد الفوائد الهامة للمسقط الاستيروجرافى هو السهولة التى يمكن بها قياس الزوايا باستخدامه بطريقة مشابهـة لقياس خطوط الطول والعرض للكرة الأرضية حيث تكون الزاوية بين أى مستويين هى الزاوية بين الأعمـدة على سطحيهما أى الزاوية بين قطبـيهمـا ويمكن أن تقـاس على المسقط الكروى بعـدد الزوايا بين دائرة كبـرى تمر بالقطبـين، وعلى الرغم من هذا فإنه من الأسـهل العمل عـلى سطح مسـتوى من الورق، وقـد أدى هذا إلى إيجاد طرق كـثيـرة لرسم المسقط الكروى بدون المـساس بالعـلاقـات بيـن الزوايا المقـاسـة بين الأقطاب وأهـم هذه الطرق هى المسـقط الاستـيروجـرافى stereographic projection المشـتق من المسقط الكروى بجـعل المسـتوى الاستـوائى equatorial plane للكرة (أو مـسـتـوى مماس للكرة عند القطب الشمالى) هو مستوى الإسقاط، وبعد ذلك يمكن تصور الخطوط وقد رسمت خلال الأقطاب للنصف العلوى للكرة إلى القـطب الجنوبى للكرة (شكل١)، وبذلك يمكن

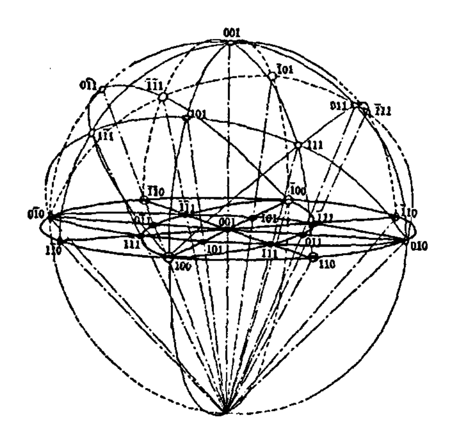
لتقاطع هذه الخطوط مع مستوى الإسقاط أن تحدد الأقطاب على المسقط الاستيروجرافى.

بعض خواص المسقط الاستيروجرافى يمكن ملاحظتها حيث يوضح الشكلان (١)، (٢) أن أقطاب المستويات الموازية للمحور الممتد من الشمال إلى الجنوب للكرة تسقط على الدائرة البدائية primitive circle.

والخاصية الأخرى هى أن أى دائرة صغيرة على المسقط الكروى يكون مسقطها عبارة عن دائرة على المسقط الاستيروجرافى، ومن الواضح أنه يمكن إجراء قياسات بطريقة بسيطة على المسقط الاستيروجرافى فقط باستخدام مسطرة أو منقلة.



شكل (١)
المسقط الكروى لبلورة



شكل (٢)
انحراف المسقط الاستيروجرافى عن المسقط الكروى

قائمة المصطلحات

α_1 α_2 doublet	ازدواج α_1 α_2
Absolute scale	المقياس المطلق
Absolute scaling	القياس المطلق
Absorption	امتصاص
Active Matrix	مصفوفة فعالة
Analyzing crystal	بلورة تحليل
Anisotropic	لا أيزوتروبية
Anisotropic temperature factor	معاملات التذبذب الحرارى اللا أيزوتروبى
Anistropic	لا أيزوتروبى (متغير بتغير الاتجاه)
Annealing texture	نسيج التخمر
Anomalous scattering	التشتت الشاذ
Apparant crystal size	حجم البلورات الظاهرى
Area detector	مكشاف مساحى
Asymmetric unit	الوحدة اللامتماثلة
Atom-atom potentials	الجهود بين الذرية
Atomic coordinates	إحداثيات الذرات
Atomic scattering factor	معامل التشتت الذرى
Atomic vibration parameters	معامل التذبذب الحرارى للذرات
Avalanche	التيهور
Axes transformation	تحويل المحاور
Basic principles	المبدأ الأساسى
Bend Deformation	تشوه الانحناء
Birefringence	الانكسار المزدوج
Boltzmann's constant	ثابت بولتزمان
Bond Disorder	اضطراب الروابط

Bonded atoms	الذرات المرتبطة بروابط كيميائية
Bragg's law	قانون براج
Bravais Lattices	شبيكات «براڤيه»
Broadening of powder lines	زيادة العرض لخطوط الحيود من المساحيق
Calibration curves	منحنيات المعايرة
Cauchy distribution	توزيع كوشى
Centre of gravity	مركز الثقل
Characteristic Spectrum	الطيف المميِّز
Charge coupled device (CCD)	أجهزة الشحنة المزدوجة
Chemical Disorder	«لاترتيب» كيميائى
Chemical Order	ترتيب كيميائى
Chiral	«كيرالى» - ذو تماثل كتماثل اليد
Cholesteric	كوليسترى
Close packing	التعبئة المتلاصقة
Czochralsky Method	طرقة تشوخرالسكى
Coherent radiation	أشعة ذاتية
Coherent scattering	التشتت الذاتى
Cold worked faults	العيوب الناشئة من التشغيل على البارد
Collimator	جهاز لتوازى الأشعة
Colour centers	مراكز ألوان
Compact packing	التعبئة المحكمة
Continuous Spectrum	الطيف المستمر
Convergent	متقاربة
Convolution analysis	التحليل الالتفافى
Crystal Growth	إنماء البلورات
Crystal Lattice	شبيكة بلورية
Crystal Systems	النظم البللورية

Cubic	المكعبى
Data reduction	اختزال بيانات الحيود
Dead time	فترة التوقف
Degree of Crystallinity	درجة التبلور
Diamagnetic ...	الدايامغناطيسية
Diamond Structure	تركيب الألماس
Dichroism	الثنائية اللونية
Dielectric Constant	ثابت العزل
Dielectric Properties	الخواص العزلية
Difference Fourier	متسلسلة فوريير للفروق
Diffraction	الحيود
Diffraction Symmetry	تماثل شكل الحيود
Diffuse scattering	التشتت المنتشر
Dihedral angle	الزوايا الثنسطحية
Direct comparison method	طريقة المقارنة المباشرة
Direct methods	الطرق المباشرة
Directional Order	ترتيب اتجاهى
Dislocations	انخلاعات
Disordered Systems	المنظومات «غير المرتبة»
Divergence	تفرق أو تباعد
Drawing	الشد
Elasticity	المرونة
Electrical Conductivity	الموصلية الكهربية
Electrical Polarization	الاستقطاب الكهربى
Electrical signal	الإشارة الكهربائية
Electron diffraction	حيود الالكترونات
Electron excitation	الإثارة بالإلكترونات

Electron probe microanalyzer	المجس الإلكترونى للتحليل الميكرونى
Electrostatic Interaction	التفاعلات الكهروستاتيكية
Elementary Cell	خلية أساسية
Ellipsoid	مجسم قطع ناقص
Empirical	تجريبى
Empirical coefficients	المعاملات التجريبية
Energy dispersive spectrometer	سبكترومتر مفرق للطاقة
Equator	خط الاعتدال (الاستواء)
Equi-inclination Weissenberg photographs	أفلام ڤايزنبرج متساوية الميل
Equivalent positions	الأماكن المتكافئة
Eulerian angles	زوايا أولر
Extrusion	السحب
Ferrimagnetic	فيريمغناطيسية
Ferromagnetic	فيرومغناطيسية
Fibre texture	نسيج ليفى
Figure of merit	رقم الجدارة
Filters	أجهزة الترشيح
Fingerprinting technique	تكنيك بصمة الإصبع
Floatation method	طريقة الطفو
Fluorescence	استشعاع
Focusing cameras	كاميرات التركيز
Focusing circle	دائرة التركيز
Four circle diffractometer	جهاز الحيود ذو الأربع دوائر
Fourier series	متسلسلة فوريير
Fourier transform	تحويل فوريير
Friedel's law	قانون فريديل
Full-width at half maximum	العرض الكلى عند منتصف الارتفاع للقمة

Fundamental parameters	المتغيرات الأساسية
Gas Counters	العدادات الغازية
Gaussian distribution	توزيع جاوس
Geiger counter	عداد جايجر
Geiger-Muller Counter	عداد جايجر - موللر
Geometrical interpretation of Bragg's law	التفسير الهندسى لقانون براج
Geometrical model	النموذج الهندسى
Glide planes	مستويات الانزلاق
Goniometer	جهاز لقياس الزوايا (منقل)
Goodness of fit	جودة المطابقة
Half peak breadth	العرض عند منتصف طول القمة
Harker sections	مقاطع هاركر
Heavy atom technique	تقنية الذرات الثقيلة
Hexagonal	السداسى
Hexagonal Close Packed Structure	تركيب سداسى متلاحق الرص
Homeotropic	التوجيه المتجانس الموحَّد
Hydrophilic	محب للماء
Hydrophobic	كاره للماء
Identification of materials	التعرف على المواد
Incoherent scattering	التشتت غير الذاتى
Incommensurate	غير متناسب
Indexing	تعيين إحداثيات ميللر
Inequalities	المتباينات
Insufficient shielding	الحجب غير الكافى
Integral width	العرض التكاملى
Intermolecular	بين الجزيئات بعضها البعض
Internal standard method	طريقة المعيار الداخلى

International Tables for x-ray crystallography	الجداول الدولية لعلم كريستالوجرافيا الأشعة السينية
Interstitial	بيفرجى (واقع بين فرجتين)
Intramolecular	بين الذرات داخل الجزىء الواحد
Inverse pole figure	الشكل القطبى العكسى
Inversion	الانقلاب
Isomorphous replacement method	طريقة الاستبدال المتشاكل
Isotropic	موحَّد الخواص (متساوية فى جميع الاتجاهات)
Lattice	شبيكة
Laue groups	مجموعات لاوى
Laue photograph	فيلم لاوى
Least squares	المربعات الصغرى
Liquid Crystals	البلورات السائلة
Lorentz and polarization correction	تصحيح لورنتز والاستقطاب
Low energy electron diffraction	حيود الالكترونات ذات الطاقة المنخفضة
Lyotropic	ليوتروبى
Macro molecules	الجزيئات الكبيرة
Magnetic Susceptibility	القابلية المغناطيسية
Matrix absorption	امتصاص الوسط
Maxwell distribution law	قانون ماكسويل للتوزيع
Miller Indices	إحداثيات «ميللر»
Molecular conformation	الشكل الهندسى للجزيئات
Molecular crystals	البلورات الجزيئية
Molecular mechanies	الميكانيكا الجزيئية
Monochromator	جهاز مُوَّحد لطول الموجه
Monoclinic	أحادى الميل

Moving film technique	تقنية الأفلام المتحركة
Multichannel analyzer	محلل متعدد القنوات
Multiple excitation	تعدد الإثارة
Multiplicity	تضاعف
Multiplicity factor	معامل التضاعف
Nanocrystals	البلورات النانومترية
National Bureau of standards	المكتب القومى للعياريات
Nematic	نيمانى - خيطى
Neutron diffraction	حيود النيوترونات
Newman projection	مسقط نيومان
Non crystalline material	مواد غير متبلورة
Non destructive methods	طرق غير هدامة
Normal beam Weissenberg photographs	أفلام فايزنبرج ذات الشعاع العمودى
Normal equations	المعادلات السوية
Normalized structure factor	المعامل التركيبى السوى
Object	هدف
Octahedron	ثمانى الأوجه
Optical Properties	الخواص البصرية
Ore prospecting	التنقيب عن الخامات
Orthorhombic	المعينى القائم
Paramagnetic ...	البارامغناطيسية
Particle size	حجم الحبيبات
Patterson method	طريقة باترسون
Perfect Crystal	بلورة مثالية
Photo-electron multiplier tube	أنبوبة التضاعف الضوئى
Physical model	النموذج الفيزيائى
Piezoelectricity	البيزوكهربية

Plastic	لدن
Point Defects	العيوب النقطية
Point detector	مكشافات نقطيّة
Point Groups	المجموعات أو الطوائف النقطية
Polarizing Microscope	الميكروسكوب الاستقطابى
Pole densities	كثافة الأقطاب
Pole figure	الشكل القطبى
Polymer Texture	نسيج البلمرات
Position - sensitive detector	مكشاف حساس للموضع
Powder diffraction	الحيود من المساحيق
Powder diffractometer	جهاز الحيود من المساحيق
Preferred orientation	اتجاه مفضل
Primary extinction	الاضمحلال الأوّلى
Primitive lattice	شبيكة بدائية
Probability methods	طرق الاحتمالات
Proportional counter	عداد التناسب
Pyroelectricity	البيروكهربية
Qualitative analysis	التحليل الكيفى
Quantitative analysis	التحليل الكمى
Quasicrystals	أشباه البلورات
Quasperiodical Order	نظام شبه دورى
Radial Distribution	التوزيع القطرى
Radial distribution analysis	تحليل التوزيع القطرى
Radial distribution function	دالة التوزيع القطرى
Radiation Detectors	مكشافات الأشعة
Reciprocal space	الفضاء العكسى
Recrystallization	إعادة تبلور

Refining crystal structure	تدقيق نتائج تعيين التركيب
Reflecting sphere	كرة الانعكاس
Reflection	الانعكاس
Reflection Inversion	الدوران الانقلابى
Reflection of x-rays	انعكاس الأشعة السينية
Reflection profile function	دالة الشكل الجانبى للانعكاس
Reflection Rotation	الدوران الانعكاس
Reliability Index	دليل الثقة
Resolution	تفريق
Resolving power	قوة التفريق
Rietveld refinement	تدقيق ريتفيلد
Rotation	الدوران
Rotation Inversion	الدوران الانقلابى
Rotation photograph of a crystal	فيلم البلورة الدوّارة
Saturated molecules	الجزيئات المشبعة
Scalar	كمية قياسية
Scattering	تشتيت
Scintillation counter	عداد الوميض
Screw axes	المحاور اللولبية
Secondary extinction	الاضمحلال الثانوى
Semi conductor detector	مكشاف أشباه الموصلات
Semi-empirical	شبه تجريبى
Shear strain	انفعالات القص
Sheet texture	النسيج الشريحى
Simple harmonic motion	الحركة التوافقية البسيطة
Single channel spectrometer	سبكترومتر ذو قناة واحدة
Single crystal diffractometer	جهاز الحيود من البلورات الأحادية

Smectic	سميكتى
Solid Solution	المحلول الصلب
Space groups	المجموعات الفراغية
Spectrometer	جهاز قياس الطيف (سبكترومتر)
Spherulites	الكريات
Splay Deformation	تشوه الانحدار
Standard deviation	الانحراف القياسى
Stereographic projection	مسقط ستيروجرافى
Steric energy	طاقة التشوه
Strain	الانفعال
Stress	الإجهاد
Stress ellipsoid	القطع الناقص المجسم للإجهاد
Structural faults	العيوب التركيبية
Structure factor	المعامل التركيبى
Sublimation	التسامى
Substitutional	استبدالى (استعاضى)
Superposition of waves	تراكب الموجات
Swaging	الطَرْق
Symbolic addition method	طريقة جمع الرموز
Symmetry Operations	عمليات التماثل
Synchrotron Radiation	الإشعاع السينكروترونى
Systematic absences	الغياب المنتظم
Target	هدف
Temperature factor	المعامل الحرارى
Tensor	ممتد - كمية ممتدة
Tetragonal	رباعى الأضلاع
Tetrahedron	رباعى الأوجه

Texture	نسيج
The limiting sphere	الكرة المحدِّدة
The phase problem	مشكلة الأطوار
The reciprocal lattice	الشبيكة المقلوبة (العكسية)
The scale factor	معامل القياس
Thermal Expansion	التمدد الحرارى
Thermal neutrons	النيوترونات الحرارية
Thermodynamic properties	الخواص الثرموديناميكية
Thermotropic	ثرموتروبى
Three circle diffractometer	جهاز الحيود ذو الثلاث دوائر
Topological Disorder	اضطراب توبولوچى
Torsion angles	زوايا اللى
Trial and error method	طريقة المحاولة والخطأ
Triclinic	ثلاثى الميل
Trigonal	الثلاثى
Twist Deformation	تشوه الالتواء
Twist Effect	ظاهرة الالتواء
Two dimensional detector	مكشاف ذو بعدين
Uniaxial	وحيد المحور
Unit Cell	خلية أحادية
Unitary structure factor	المعامل التركيبى الوحدوى
Variance method	طريقة الاختلاف
Vector	متجه
Vector map	خريطة المتجهات
Viscosity	اللزوجة
Visoelasticity	المرونة اللزجة
Wave length dispersive spectrometer	سبكترومتر مفرق لأطوال الأمواج

Weight fraction	النسبة الوزنية
Weighted	مزود بالأثقال
Wet chemical analysis	الطرق الكيميائية العادية
Windows and Screens	النوافذ والسواتر
X-ray excitation	الإثارة بأشعة إكس
X-ray powder data file	ملف بيانات حيود الأشعة السينية من المساحيق
X-rays	الأشعة السينية
Young's modulus	معامل يونج
Zero point	نقطة الصفر
Zero point oscillation	ذبذبة نقطة الصفر



المراجع

أولا - المراجع العربية:

- البصريات الفيزيائية، أ.د. أحمد فؤاد باشا، أ.د. شريف أحمد خيرى، دار الفكر العربى، ١٩٩٨م.

- فيزياء الجوامد، أ.د. محمد أمين سليمان، أ.د. أحمد فؤاد باشا، أ.د. شريف أحمد خيرى، دار الفكر العربى، ٢٠٠٠م.

ثانيا- المراجع الأجنبية:

- Advances in Structure Research by Diffraction Methods: R. Brill and Mason (1970). Pergamon Press.

- Basic Crystallography, J.J. Rousseau, John-Wiley and Sons, (1998).

- Crystal Growth: C.H.L. Goodman, Plenum Press London (1974).

- Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists (1994). by J.P. Glusker & M. Lewis & M. Rossi, VCH Publisher.

- Crystallographic Instrumentation: Aslanov et al., I.U.C. Oxford University Press (1998).

- Crystallography: Borchard. T., Otto, W. Wpringer-Verlag Berlin (1993).

- Direct Methods in Crystallography: M.M. Woolfson (1961). Oxford at the Clarendon Press.

- Elements of x-ray Diffraction:y B.D. Cullity (1978). Publishing Company, Inc.

- Fundamentals of Crystal Physics Sirotin. Yn. I. and Shaskolsraya M.P. Mir Publishers, Moscow. (1982).

- Fundamentals of Crystallography: Giacovazzo et al. I.U.C. (1992). Oxford University Press.

- Fundamentals of Optics: Jenkins F.A. and White, H.E. Mc Graw Hill (1957).
- International Tables for x-ray Crystallography: J.S. Kasper and K. Lonsdale I.U.C. (1992).
- Introduction to Oxford Univ. Press (1992): Solid State Physics. 7th Edition. C. Kitte. John-Wiley and Sons (1997).
- Introduction to Physics: A.I. Kitaigorodsky, (1968). Mir Publishers.
- Liquid Crystal Devices, Physics and Applications. Chigirnou, V.G. Artech House, Boston, London (1999).
- Liquid Crystals: Chandrasekhar S. Cambridge University Press Combridge (1977).
- Local Atomic Arrangements Studied by x-ray diffraction: J.B. Cohen and J.E. Hilliard, (eds.), Gordon Breach, New York (1966).
- Mechanical Behaviour of Materials: M.A. Meyers, K.K. Chawla, Prentice Hall N.J. (1998).
- Organie Chemical Crystallography: A.I. Kitaigonodsky (1957). Consultants Burean, New York.
- Physical Properties of Crystals: J.F. Nye. Oxford, Claridon Press (1967).
- Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics. N.Y. Van Nostrand (1950).
- Piezoelectricity: Cady, W.G. N.Y. McGraw Hill (1946).
- Quasicrystals: C. Janot, Clarendon Press, Oxfrod (1997).
- Solid State Physics: Neil W. Ashcroft - N. David Mermin. Holt-Saunders Int. Editions (1976).

- Structure and bonding in Crystalline Materials: G.S. Rohrer (2001). Cambridge University Press, UK.
- Text Book of Polymer Science: F.W. Billmeyer, Wiley. Interscience. N.Y. (1971).
- The Atom - Atom Potential Method: A.J. Pertsin & A.I. Kitaigorodsky (1986). Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- The Determination of Crystal Structures: H. Lipson and W.Cochran (1966).
- The Interpretation of x-ray Diffraction Photographs: N.F.M.Henry, H. Lipson and W. A.Wooster (1951). London: Macmillan and Co., Ltd.
- The Physics of Liquid Crystals: De Gennes, P.G. Oxford, Clarendon Press (1974).
- The Powder method: L.V. Azaroff and M.Z. Buerger (1958). Mcgraw - Hill Book Co., Inc., New York.
- The Rietveld Method: R.A. Young (1993). I.U.C. Oxford University Press.
- X-ray Crystallography: M.J. Buerger (1962). John Wiley & Sons, INC. London.
- X-ray Crystallography: Milburn, G.H.W. (1973). Butteworth of Co. Ltd., Great Britain.
- X-ray Diffraction Procedures for Poly Crystalline and Amorphous Materials: H.P. Klug & L.E. Alexander (1974). John Wiley & Sons, New York.
- X-ray Structure Determination: G.H. Stout and L.h. Jenson (1968). The Macmillan Company, U.S.

